Herstellung und gelionophoretische Trennung von gemischten Pseudohalogenochromaten(III) in nichtwässrigen Lösungsmitteln

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplomingenieur Ulrich Wenzel

aus

Berlin - Charlottenburg

Saarbrücken

1969

Herstellung und gelionophoretische Trennung von gemischten Pseudohalogenochromaten(III) in nichtwässrigen Lösungsmitteln

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplomingenieur Ulrich Wenzel

aus

Berlin - Charlottenburg

Saarbrücken

1969

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom September 1965 bis Dezember 1968 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Blasius im Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlands.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Blasius, schulde ich großen Dank für das Verständnis, das er meinen Problemen entgegenbrachte, und seine fördernde Hilfe, die er mir stets zuteil werden ließ.

Herrn Prof. Dr. F. Seel danke ich für die Übernahme des Referats.

Weiterhin gebührt mein Dank den Farbenfabriken Bayer/Dormagen für die Überlassung einiger Proben ihrer Acetylcellulosefabrikation.

Promotionsdatum: 24. März 1969

UNIV. LEIDEN BIBL.

1 Einleitung 5

2 Grundlagen und Literatur 6

21 Grundlagen der Ionophorese 6

211 Ionophorese der wandernden Grenzflächen 6

212 Zonenionophorese 8

213 Gelionophorese 10

214 Ionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln 12

215 Ionophoretische Trennungen chemisch sehr ähnlicher Ionen 13

22 Komplexchemie des Chrom(III) 15

221 Thiocyanatochromate(III) 15

222 Cyanochromate(III) 17

223 Solvolyse von Chrom(III) - Komplexen 17

3 Experimenteller Teil 19

31 Chemikalien 19

32 Untersuchungsapparaturen 20

33 Trennapparaturen 21

331 Analytische Kammer 21

332 Trennschlauchapparatur 22

333 Darstellung und Handhabung der Gele 24

334 Trennbedingungen 26

335 Feldstärkeprofile 28

34 Darstellung der Gemischtligandenkomplexe 29

341 Verhalten der Hexahalogenokomplexe des Chrom(III) 29

3411 Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln 31

3412 Solvolyse 31

34121 Papierionophoretische Untersuchungen 31

34122 Photometrische Untersuchungen 33

342 Reaktion des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit CN^- 34

3421 Stöchiometrische Verhältnisse der Reaktionspartner 34

3422 Umsetzung mit einem Unterschuß von CN^- 34

34221 Abhängigkeit vom Lösungsmittel 34

34222 Einfluß des Konzentrationsverhältnisses der Reaktionspartner 36

343 Reaktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit KSCN 38

35 Trennung der Gemischtligandenkomplexe 38

351 Trennung von der Reaktionslösung 38

3511 Allgemeine Fällungsreaktionen 40

3512 Darstellung einiger Salze 40

35121 Salze der Komplexgruppe b 41

35122 Salze der Komplexgruppe a 41

352 Solvolyse der Gemischtligandenkomplexe 43

3521 Solvolyse bei 0^oC in verschiedenen Lösungsmitteln 44

3522 Solvolyse in siedendem Acetonitril 45

353 Papierionophoretische Trennung in nichtwässrigen Lösungsmitteln 47

3531 Ionophorese in Formamid 47

3532 Ionophorese in Acetonitril 48

354 Präparative Trennungen 49

3541 Trennung der Hexapseudohalogenochromate(III) 50

3542 Trennung der Komplexgruppe b 52

3543 Trennung der Komplexgruppe a 54

34531 Begrenzungselektrolyte 54

35432 Gegenionen 55

35433 Durchführung der Trennung 56

35434 Durchsatz an Komplexionen 57
35435 Trennschärfe 57
355 Elution der Trägergele 58
3551 Elution der Formamidgele 59
3552 Elution der Acetonitrilgele 60
36 Identifizierung der Gemischtligandenkomplexe 60
361 Bestimmung der R_B- Werte 60
3611 R_B- Werte in Wasser 61
3612 R_B- Werte in Acetonitril 63
362 Elementaranalyse 64
363 Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich 66
364 Andere Untersuchungsmethoden 68
4 Diskussion der Ergebnisse 73
41 Trennapparatur 73
42 Gelionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln 74
43 Gemischtligandenkomplexe 76
5 Zusammenfassung 82
6 Literaturverzeichnis 83

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

I) Symbole

Symbol	Dimmension	Bezeichnung
u	$[cm^2V^{-1}sec^{-1}]$	Beweglichkeit
E	$[Vcm^{-1}]$	elektrische Feldstärke
c	$[Mol\ l^{-1}]$	Konzentration
n	[-----]	Überführungszahl
e	[Coul]	Elementarladung
z	[-----]	Ladungszahl
F	$[Coul\ Val^{-1}]$	Faradaykonstante
Λ	$[cm^2\Omega^{-1}Val^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit
η	$[g\ cm^{-1}sec^{-1}]$	Viskosität
r	[cm]	Ionenradius
α	[-----]	Dissoziationsgrad
$\tilde{\nu}$	$[cm^{-1}]$	Wellenzahl
λ	[nm]	Wellenlänge
ε	[-----]	Dielektrizitätskonstante
R_B	[-----]	Beweglichkeit bezogen auf ein Bezugsion
m	$[Mol\ l^{-1}]$	Molarität
M	$[g\ Mol^{-1}]$	Molmasse

II) Abkürzungen

Komplexgruppe a	In Acetonitril leichtlösliche Komplexe
Komplexgruppe b	In Acetonitril schwerlösliche Komplexe
ber.	berechnet
gem.	gemessen

1 Einleitung

Kommen Ligandenaustauschreaktionen bei Komplexen, die bei hohen Temperaturen schnell ablaufen, bei Zimmertemperatur zum Erliegen, so ergibt sich die Möglichkeit, Zwischenprodukte aus komplizierten Reaktionsabläufen durch Abkühlen der Lösung zu stabilisieren.

Aus solchen "eingefrorenen" Gemischen kann man die chemisch sehr ähnlichen, kinetisch stabilen Komplexionen mit Hilfe ionophoretischer Methoden in analytischem und präparativem Maßstab sehr gut trennen. Hier sind besonders die Arbeiten von Blasius und Mitarbeitern zu nennen (Kap. 215).

Lassen sich Solvolysereaktionen mit den Bestandteilen des Wassers, d.h. H_2O und OH^-, nicht "einfrieren", so muß sowohl die Herstellung der Komplexe als auch ihre ionophoretische Trennung in nichtwässrigen Lösungsmitteln erfolgen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, eine ionophoretische Methode zur Trennung und Isolierung chemisch sehr ähnlicher Ionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu entwickeln.

Als Beispiel wird die Darstellung und Isolierung der bisher noch nicht bekannten gemischten Thiocyanato - Cyano - Chromate(III) gewählt.

2 Grundlagen und Literatur

Die Komplexverbindungen des Chrom(III) rückten in jüngster Zeit in den Vordergrund des Interesses. Sie lieferten viele experimentelle Daten für die Theorie der Spektroskopie und des Ligandenfeldes.

Eine große Schwierigkeit liegt in der Vielzahl der Reaktionen, die bei der Darstellung der Komplexverbindungen auftreten können. Hier sind die verschiedenen Methoden der Ionophorese ausgezeichnete Hilfsmittel. Sie ermöglichen eine Übersicht über die entstandenen Reaktionsprodukte und eignen sich auch zur Trennung der Reaktionsgemische.

21 Grundlagen der Ionophorese

Die verschiedenen Arten der Ionophorese lassen sich in zwei Gruppen einteilen[1]:

a) Ionophorese der wandernden Grenzflächen

b) Zonenionophorese

Von den vielfältigen Verfahren werden in diesem Kapitel nur diejenigen erläutert, die in der vorliegenden Arbeit für die analytische Trennung und die präparative Darstellung Verwendung fanden.

211 Ionophorese der wandernden Grenzflächen

Die Fähigkeit von Elektrolytgemischen zur Ausbildung von Grenzflächen bei Stromdurchtritt entdeckte als erster Kohlrausch[2].

Einige Bestimmungsmethoden für Überführungszahlen basieren auf dem Verfahren der wandernden Grenzflächen[3].

Kendall trennte Ionengemische nach dieser Methode[4]. Er erzielte

eine vollständige Auftrennung der Ionenpaare Ca^{2+}/Ba^{2+}, Sr^{2+}/Ba^{2+}, Cl^-/J^- [5] und eine Anreicherung einiger Seltenerdmetallionen[6]. Agargel stabilisierte das Trennmedium.

Trennungen von organischen Ionen sind erst in jüngster Zeit durchgeführt worden[7].

Anhand einer Anionenmodelltrennung soll hier das Prinzip der wandernden Grenzflächen aufgezeigt werden.

In einem Trennrohr befindet sich ein Anionengemisch A_1, A_2, A_3. Es wird von Anionen schneller Beweglichkeit u_s an der Vorderfront und Anionen langsamer Beweglichkeit u_1 an der Rückfront begrenzt. Für die Beweglichkeit der vorliegenden Ionen gilt:

$$u_1 < u_1 < u_2 < u_3 < u_s$$

Das gemeinsame Gegenion ist M^+.

Bei Anlegen einer Spannung setzt die ionophoretische Wanderung ein. Vorder und Rückfront werden sofort scharf ausgebildet, während sich die Anionen A_1, A_2, A_3 langsam entmischen. Bei vollständiger Entmischung entstehen neue Grenzflächen, die mit konstanter Geschwindigkeit wandern:

$$u_1E_1 = u_1E_1 = u_2E_2 = u_3E_3 = u_sE_s = v \qquad 1)$$

Demnach verringert sich die Feldstärke stufenförmig zur Anode hin. Störende Effekte, wie Diffusion und Konvektion, die die Trennschärfe herabsetzen können, werden ausgeglichen. Ein Ion mit größerer Beweglichkeit wandert schneller als die Front, bis es zu einem Ort kleinerer Feldstärke kommt, ein Ion geringerer Beweglichkeit bleibt zurück, bis es von der Front größerer Feldstärke eingeholt wird.

Die Konzentrationen der einzelnen Zonen gehorchen der Kohlrauschbeziehung:

$$\frac{c_i}{n_i} = \text{const} \qquad 2)$$

Einen eingehenden Überblick über Theorie und Anwendung der wandernden Grenzflächen gibt die Monographie von Preetz[8].

212 Zonenionophorese

Trennverfahren auf der Basis der Zonenionophorese benutzen einen Grund- oder Leitelektrolyten - meist ein Puffergemisch - in den in einer kleinen Zone die Trennsubstanzen eingespeist werden. Zur Vermeidung von Konvektion und Diffusion stabilisieren Trägermaterialien das Elektrolytsystem.

Bei Anlegen einer Spannung wandern die Ionen gemäß ihrer Beweglichkeit auseinander. Bei vollständiger Trennung entstehen zwischen den einzelnen Zonen Bereiche, in denen nur Grundelektrolyt vorliegt.

Es gibt verschiedene theoretische Beziehungen für die Berechnung der Ionenbeweglichkeit. Sie enthalten entweder den Ionenradius[9]:

$$u = \frac{ze}{6\pi\eta r} \qquad 3)$$

oder die Ionenmasse[10]:

$$\frac{u_1}{u_2} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} \qquad 4)$$

Die experimentellen Ergebnisse, vor allem unter Verwendung von Trägermaterialien, weichen jedoch oft erheblich von den berech-

neten ab, da Radius, Masse und effektive Ladung eines Ions in Lösung nicht oder nur ungenau bestimmt werden können.
Man behilft sich mit empirisch aufgestellten Gleichungen[11]:

$$\frac{u}{z} = \frac{a}{\sqrt{M}} + b \qquad 5)$$

a und b sind apparative Konstanten.
Eine weitere Schwierigkeit liegt in der schlechten Reproduzierbarkeit der über die Wanderungswege ermittelten Beweglichkeiten. Dies ist auf zwei Ursachen zurückzuführen:

I) Elektroosmose und Sog

II) Inhomogenitäten in Trägermaterial und Trennflüssigkeit

I) Elektroosmose und Sog

Die Gesamtwanderungsgeschwindigkeit eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld setzt sich additiv aus der ionophoretischen Geschwindigkeit w, der elektroosmotischen Geschwindigkeit o und der Soggeschwindigkeit s zusammen:

$$v = w + o + s \qquad 6)$$

w und o sind ortsunabhängig, s ist ortsabhängig.
Bei der Papierionophorese kann der Einfluß von Elektroosmose und Sog experimentell durch eine zweifache Auftragung einer ungeladenen Substanz berücksichtigt werden. Die anschließende Bestimmung der ionophoretischen Geschwindigkeit liefert reproduzierbare Werte[12].

II) Inhomogenitäten in Trägermaterial und Trennflüssigkeit

Die Faserstruktur des Papiers bewirkt eine experimentell nicht bestimmbare Verlängerung des Wanderungsweges. Änderungen in der Schichtdicke des Trägers verursachen eine unterschiedliche Abfüh-

rung der Jouleschen Wärme. Der damit verbundene Temperaturunterschied im Trägermedium beeinflußt die Ionenbeweglichkeit. Konzentrationsunterschiede, hervorgerufen durch eine ungleichmäßige Durchfeuchtung des Trägers, wirken ebenfalls auf die Ionenbeweglichkeit ein.

Eine experimentelle Bestimmung dieser Einflüsse läßt sich nur schwer durchführen. Die Ionenbeweglichkeit wird zusätzlich zu einer Funktion des Ortes. In erster Näherung gilt:

$$u = u_o f(x) \qquad 7)$$

Durch Auswahl eines Bezugsions läßt sich die Ortsabhängigkeit mathematisch eliminieren:

$$R_B = \frac{u_1}{z_1} : \frac{u_2}{z_2} = \frac{u_{o1}\, f(x)}{u_{o2}\, f(x)} : \frac{z_1}{z_2} = \frac{u_{o1}}{u_{o2}} : \frac{z_1}{z_2} \qquad 8)$$

Unter Verwendung der Joklschen Beziehung (Gl. 5) erhält man für den R_B- Wert:

$$R_B = \frac{a'}{\sqrt{M}} + b' \qquad 9)$$

mit:

$$a' = \frac{a\sqrt{M_B}}{a + b\sqrt{M_B}} \qquad b' = \frac{b\sqrt{M_B}}{a + b\sqrt{M_B}} \qquad 10)$$

213 Gelionophorese

Konvektion und Diffusion sind die hauptsächlichen Störeffekte, die bei der trägerfreien Ionophorese auftreten. Sie können durch Verwendung eines Trägers - Filterpapier, Glasfaserpapier, Alu-

miniumoxidschichten - im wesentlichen eliminiert werden. Dem Verlust der Homogenität der Phase stehen jedoch Adsorption, Chemisorption sowie verstärkter Sog und Elektroosmose entgegen. Die Gelionophorese verbindet Eigenschaften der trägerfreien und trägerhaltigen Ionophorese. Die homogene Phase bleibt bei der Stabilisierung des Systems erhalten.

Bisher wurden gelionophoretische Trennungen nur in wässrigen Medien durchgeführt. Im folgenden wird ein Überblick über die verwendeten Gele gegeben. Die auftretenden, spezifischen Effekte sind auch bei Gelen in nichtwässrigen Medien zu beachten.

Agargel

Agar - Agar ist das gebräuchlichste Gelierungsmittel[4]. Es wird durch Aufkochen in Wasser bei einer Konzentration von 0,25 - 2,5 % in ein Gel überführt.

Silicagel

Zur Vermeidung von Chemisorption wurde Silicagel vorgeschlagen[13]. Das Gel ist sehr spröde und besitzt einen kleinen Porendurchmesser. Die Darstellung erfolgt durch Einwirken einer Mineralsäure auf Na_4SiO_4.

Stärkegel

Stärkegel zeichnet sich durch ein großes Rückhaltevermögen aus. Dies wird auf eine Kombination aus elektrophoretischen Effekten und differentieller Filtration zurückgeführt[14].

Acrylamidgel

Ähnliche Effekte hat man bei Acrylamidgelen beobachtet. Vor allem Siebeffekte sind für die scharfe Trennung verantwortlich[15]. Die Darstellung erfolgt durch Polymerisation[16]. Acrylamidgele finden neuerdings bei vielen Trennproblemen Verwendung[17].

Carboxymethylcellulosegel

Carboxymethylcellulose mit Na^+ als Gegenion verstärkt die elektrophoretische Trennung durch Ionenaustausch[18]. Die Substitution der Cellulose beträgt dabei 0,18 pro Baustein. Vornehmlich hochmolekulare, positiv geladene Ionen werden in diesem Gel getrennt.

214 Ionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Die Gesetze über die Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Feld gelten grundsätzlich auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Aus Gl. 3) läßt sich die Waldensche Regel ableiten:

$$\Lambda_o \eta = \text{const} \qquad 11)$$

Sie gilt für gleichartige Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln[19]. Voraussetzung für die Regel ist die Konstanz des Ionenpotentials:

$$\frac{\Delta e}{r} = \text{const} \qquad 12)$$

Ionen mit großem Radius, die offenbar keine Solvathülle besitzen, erfüllen diese Bedingung hinreichend genau.
Abweichungen von der Waldenschen Regel treten auf, wenn ein Salz in verschiedenen Lösungsmitteln eine unterschiedliche Dissoziation erfährt. Nur die effektive Beweglichkeit ist meßbar:

$$u_{eff} = u_o \alpha \qquad 13)$$

Eine unterschiedliche Dissoziation kann somit eine völlige Umkehr der Beweglichkeiten vergleichbarer Ionen hervorrufen. Ein in Wasser langsam wanderndes Ion bildet bei der Ionophorese in einem anderen Lösungsmittel die schnellstwandernde Zone. Diese Umkehr erfolgt bei der Trennung von $[Os(Cl)_6]^{2-}$/ $[Os(Br)_6]^{2-}$ in H_2O bzw.

NH_3[20].

Trägermedien erhöhen die Anzahl der Parameter, die auf die Ionenbeweglichkeiten Einfluß nehmen, beträchtlich.

Der Zusammenhang zwischen den Beweglichkeiten der Ionen und den physikochemischen Eigenschaften des Lösungsmittels ist theoretisch nicht mehr deutbar.

Experimentelle Bestimmungen der Beweglichkeiten durch ionophoretische Trennungen erfolgte an Alkaliionen[21]. Die Ionenbeweglichkeiten in Formamid, Ameisensäure, Acetonitril und Nitromethan sind denen in Wasser proportional:

$$u_{Cs^+} > u_{Rb^+} > u_{K^+} > u_{Na^+}$$

In Methanol, Äthanol, Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan und Tetrahydrofuran kehrt sich die Reihenfolge um.

Für Äthylenglykol gilt:

$$u_{K^+} > u_{Rb^+} > u_{Cs^+} > u_{Na^+}$$

Näher untersucht wurden die Ionenäquivalentleitfähigkeiten verschiedener Ionen in Acetonitril[22]. Eine große Ionenäquivalentleitfähigkeit besitzen $[N(CH_3)_4]^+$ und SCN^-. Dies dürfte auf die fast vollständige Dissoziation ihrer Salze zurückzuführen sein. Außerdem ist die Solvatation der in Acetonitril gelösten Ionen im allgemeinen wesentlich geringer als die in Wasser.

215 Ionophoretische Trennungen chemisch sehr ähnlicher Ionen

Hochspannungsionophoretische Trennmethoden eignen sich gut für die Trennungen von Gemischen kinetisch stabiler Komplexionen[23].

I) Analytische Untersuchungen

Blasius und Mitarbeiter[24] isolierten erstmalig gemischte Chloro - Aquo - Komplexe des Rh(III) und Ir(III) und Chloro - Hydroxo - Komplexe des Pt(IV), die bei der Alterung der entsprechenden chloridhaltigen Lösungen entstehen.

Mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese gelang die Reindarstellung von Gemischtligandenkomplexen der allgemeinen Formel $[Me^{IV}Cl_nBr_{6-n}]^{2-}$ (Me = Ir, Pt, Os, Re; $0 \leq n \leq 6$)[25].

Stereoisomere Komplexionen des Co(III) ließen sich sowohl hochspannungspapierionophoretisch als auch mit trägerfreier Ionophorese nach der Methode der wandernden Grenzflächen nach Tiselius trennen[26].

Durch gerichteten Ligandentausch konnten cis- und trans Isomere der gemischten Chloro - Bromo - Iridate und Osmate(IV) dargestellt werden[27]. Ihre Isolierung erfolgte papierionophoretisch.

II) Präparative Untersuchungen

Bedingt durch die Methode liegen die Mengen der mittels Papierionophorese getrennten Gemischtligandenkomplexe im Mikrogrammbereich.

Der Durchsatz größerer Mengen gestattet das neu entwickelte Prinzip der sich selbst steuernden Gegenstromionophorese[28,29], das am Beispiel farbiger Modellanionen in einem kapillaren Gegenstromtrennrohr experimentell bestätigt[30] und später zu einem kontinuierlichen, zweidimmensionalen Verfahren ausgeweitet wurde[31]. Diese Methode ermöglichte die Gewinnung gemischter Chloro - Bromo - Osmate(IV) in präparativem Maßstab[32]

22 Komplexchemie des Chrom(III)

Hexathiocyanatochromate(III) und Hexacyanochromate(III) sind seit Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt und leicht darstellbar. Gemischte Thiocyanato - Cyano - Chrom(III) - Komplexe wurden bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Bei der Umsetzung eines Chrom(III) - Komplexes mit SCN^- und CN^- in wässriger Lösung liefert die Hydrolyse der Chrom(III) - Verbindungen eine unübersichtliche Vielzahl von Reaktionsprodukten.
Da auch Moleküle nichtwässriger Lösungsmittel als Liganden in Chrom(III) - Komplexen auftreten können, ist eine genaue Kenntnis der Solvolyse der Reaktionspartner zur Gewinnung definierter gemischter Pseudohalogenochromate(III) erforderlich.

221 Thiocyanatochromate(III)

Das bekannteste Salz ist das $K_3[Cr(SCN)_6]\cdot 4H_2O$. Seine Darstellung erfolgt aus Chrom(III) - Verbindungen durch Umsetzung mit KSCN in stöchiometrischen Verhältnissen[33,34]. Durch Umkristallisation in Alkohol läßt sich das Komplexsalz reinigen.
Eine andere Darstellungsmethode ist die Sättigung einer Suspension frisch gefällten Chromhydroxids in einer KSCN- Lösung mit HSCN[35].
In sauren Lösungen hydrolysiert $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ bei Erwärmung. Im neutralen und alkalischen pH- Bereich setzt die Reaktion bereits unterhalb der Zimmertemperatur ein. Sämtliche Thiocyanato - Aquo - Chrom(III) - Komplexe lassen sich isolieren. Ihre Beständigkeitskonstanten sind bekannt[36,37].
Analoge Komplexverbindungen mit NH_3 als Ligand sind ebenfalls dargestellt worden. Das bekannteste unter ihnen ist das Reinecke-

salz (NH_4) $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, das in der Analytik Verwendung findet. Auch die verschiedenen Thiocyanato - Aquo - Ammin - Chromate(III) wurden untersucht und isoliert[38].

Andere gemischte Thiocyanatochromate(III) enthalten Phosphine als Liganden. Sie bilden sich in der Siedehitze bei der Umsetzung von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit Alkylphosphinen[39]. Die Darstellung gemischter Thiocyanato - Phosphinoxid - Chromate(III) erfolgt auf analogem Wege[40].

Die Art der Bindung des SCN^- an das Zentralatom war lange Zeit umstritten. Oxydationsmittel wie HNO_3, H_2O_2, Br_2 und Cl_2 eliminieren die SCN- Gruppen vollständig aus dem Komplex[41,42,43,44]. Daraus schloß man auf eine Cr - S Verknüpfung. Das gleiche Ergebnis lieferte ein Vergleich der Absorptionsspektren des $[Cr(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ und des $[Co(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ [45].

Spätere Untersuchungen an den Nitrosylderivaten des Reineckats und des Hexathiocyanatochromats ergaben den gleichen Zerfallsmechanismus wie beim ONSCN[46]. Es entstehen NO, $(SCN)_x$, und $[Cr(NH_2)(SCN)_3]_2$ bzw. $Cr(SCN)_3$. Demnach müssen mindestens eine SCN- Gruppe bei $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ und drei bei $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ über den Stickstoff mit dem Zentralatom verknüpft sein.

Thiocyanatochromate besitzen eine Absorptionsbande bei 305 nm, die der komplexgebundenen SCN- Gruppe zuzuordnen ist[47]. Sie ändert ihre Lage bei Mehrfachsubstitution des Komplexes nicht, so daß die gleiche Stickstoff - Zentralatomverknüpfung für alle SCN- Gruppen angenommen werden kann.

Spätere Untersuchungen der Thiocyanato - Chrom(III) - Komplexe im nahen und fernen IR- Bereich und der Vergleich mit Thiocyanatokomplexen anderer Übergangsmetalle bestätigten diese Ergebnisse[48,49,50,51].

Eine Cr - S Bindung tritt intermediär beim Austausch von Cr^{2+} mit $[Cr(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ auf[52].

Bei der Oxydation von Cr^{2+} mit Fe^{3+} in Gegenwart von SCN^- konnte neben dem erwarteten Cr - N gebundenen ein Cr - S gebundenes Monothiocyanatochromat(III) dargestellt werden, dessen Absorptionsbanden eine Verschiebung in den langwelligen Bereich zeigten[53].

222 Cyanochromate(III)

Die Darstellung von $K_3[Cr(CN)_6]$ erfolgt auf analogem Wege wie die des $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ aus Chrom(III) - Verbindungen und KCN in stöchiometrischen Verhältnissen[54,55,56].

Gemischte Cyano - Aquo - und Cyano - Ammin - Chromate(III) sind in wässrigen Lösungen noch nicht erhalten worden. Die Umsetzung von $[Cr(CN)_6]^{3-}$ mit NH_3 und H_2O führt bis zu $Cr(OH)_3$[57,58]. Mineralsäuren bilden die entsprechenden Cr(III) - Salze.

Im Gegensatz zu $K_3[Cr(SCN)_6]$ sind die Hexacyanochromate(III) in vielen polaren organischen Lösungsmitteln schwerlöslich[59].

Suspensionen in Alkohol und Acetonitril reagieren mit Dimethylsulfat unter Bildung von zweikernigen Chrom(III) - Komplexen mit Methylisocyanid als Liganden[60]. Dies kann als Hinweis für eine Cr - C Verknüpfung im Hex acyanochromat gelten.

223 Solvolyse von Chrom(III) - Komplexen

Chrom(III) bildet in nichtwässrigen Lösungsmitteln eine Vielzahl von Komplexen, in der die ursprünglichen Liganden durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt sind.

Organische Säureamide reagieren mit Chrom(III) - Komplexen bis

zu den neutralen Triacido- tris(Säureamid) - Chromaten(III)[61]. Anhand der Verschiebung und Aufspaltung der Absorptionsbanden kann auf eine Cr - O Verknüpfung geschlossen werden.

Neben dem Hexadimethylsulfoxidchrom(III) - Ion lassen sich bei der Reaktion von Chrom(III) - Salzen mit Dimethylsulfoxid auch Komplexe mit drei und vier Dimethylsulfoxidliganden isolieren[62,63,64]. Stereochemische Überlegungen und die Absorptionsbanden im IR - Bereich deuten auf eine Cr - O Verknüpfung hin.

Die Literatur kennt bislang noch keine Chrom(III) - Komplexe mit Acetonitril und seinen Homologen als Liganden. $[CrCl_3py_3]$ bildet in Nitrilen Verbindungen mit ein oder zwei Nitrilmolekülen. Sie sind nur lose verknüpft und schon bei Zimmertemperatur flüchtig[65] (py = Pyridin).

Ähnliche Komplexsalze entstehen auch beim Kochen von Halogenochromaten(III) in Aceton[66].

3 Experimenteller Teil

Zunächst bringt der experimentelle Teil eine Beschreibung der Ionophoreseapparaturen und ihrer Arbeitsweisen. Daran schließt sich die Darstellung der Gemischtligandenkomplexe des Chrom(III), ihre präparative Trennung und ihre Identifizierung an.

31 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

E. Merck / Darmstadt:

KSCN (p.a.), KCN (p.a.), Formamid (p.a., 0,5% H_2O), Dimethylformamid (p.a., 0,1% H_2O), Dimethylsulfoxid (97 Gew.%, 0,5% H_2O), Acetonitril (p.a., 0,3% H_2O).

Auf eine weitere Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel konnte wegen des geringen Wassergehalts verzichtet werden.

Fluka / Karlsruhe:

$[N(CH_3)_4]$ Cl (p.a.). $[N(C_4H_9)_4]$ Cl (pract.).

Die Reinigung der Salze von organischen Bestandteilen erfolgte durch Extraktion einer ammoniakalischen Lösung mit Äther.

Schuchardt / München:

$[N(CH_3)_4]$ OH (10%ige wässrige Lösung zur Polarographie)

Bayer / Dormagen, Cellitbetrieb:

Acetylcellulose: L 900, K 900, F 900, BP 900, MT 900, PR 900, T 800, TT 1100.

Die im Handel nicht erhältlichen Ausgangsstoffe wurden wie folgt dargestellt:

$K_3[Cr(SCN)_6]$, $K_3[Cr(CN)_6]$

Umsetzung in stöchiometrischen Verhältnissen von $Cr(CH_3COO)_3$

mit KSCN bzw. KCN[67]. Durch eine anschließende Umkristallisation in Wasser und Alkohol erhielten die Salze einen genügend hohen Reinheitsgrad.

$[Cr(NH_2CONH_2)_6]\ Cl_3$

Umsetzung von $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ mit Harnstoff[67].

$[N(CH_3)_4]\ SCN$, $[N(CH_3)_4]\ CN$, $[N(CH_3)_4]\ C_6H_5COO$

Neutralisation von $[N(CH_3)_4]\ OH$ mit den freien Säuren bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung.

Die Lösungen wurden mit einem Kaltluftgebläse eingeengt. Die Entfernung von H_2O erfolgte im Vakuum über P_2O_5. Die Salze des Thiocyanats und des Benzoats ließen sich aus Acetonitril umkristallisieren.

32 Untersuchungsapparaturen

Die experimentellen Arbeiten benötigten folgende Apparaturen:

Physikalische Untersuchungen:

Absorptionsspektralphotometer DK 2A der Fa. Beckman Instruments / Fullerton / California

Doppelstrahl - Gitter - Spektralphotometer IR 12

Doppelstrahl - Gitter - Spektralphotometer IR 10

DTA - Gerät Typ 404 T der Fa. Netzsch Gerätebau / Selb

Analytische Untersuchungen

Spektralphotometer PM Q2 der Fa. Carl Zeiss / Oberkochen

Elektroden der Fa. Radiometer A/S / Kopenhangen

Präzisions - pH - meter der Fa. Knick / Berlin

Ionophoretische Untersuchungen

Analytische Kammer der Fa. Marggraf / Berlin

Trennschlauchapparatur, eigene Konstruktion

Hochspannungsgerät UN 3000/500 der Fa. Herrmann / Berlin

Ultrakryomat K 40 DWN der Meßgeräte Lauda, Dr. R. Wobser K.G. Lauda / Tauber

Feldstärkeprofile:

Netzgerät NS BN HK 645 D der Fa. Knott Elektronik / München

Digitalröhrenvoltmeter der Fa. Grundig Elektronik / Frankfurt

33 Trennapparaturen

Sämtlichen Methoden zur Trennung und Isolierung der Gemischtligandenkomplexe liegt das Prinzip der Ionophorese zugrunde.

331 Analytische Kammer

Die Analytische Kammer (Abb. 1) basiert auf dem Prinzip der

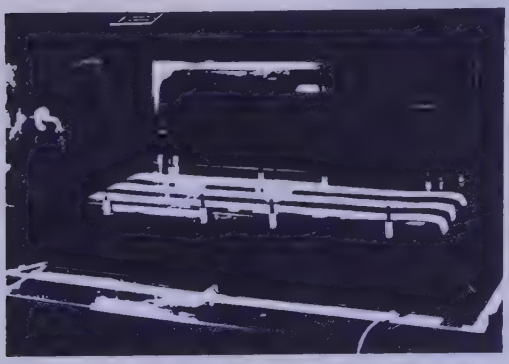


Abb. 1: Analytische Kammer

Zonenionophorese. Sie wurde von Blasius und Mitarbeitern[24, 68,69])

zur Trennung chemisch sehr ähnlicher und kinetisch stabiler Ionen herangezogen. In den entsprechenden Veröffentlichungen sind genaue Beschreibungen der Apparatur und ihrer Arbeitsweise zu finden.

332 Trennschlauchapparatur

I) Anordnung (Abb. 2):

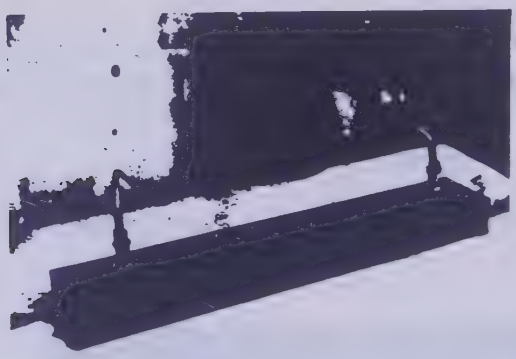


Abb. 2: Trennschlauchapparatur

Die Apparatur besteht aus zwei Elektrodentrögen, die mit einem Plastikschlauch aus PVC verbunden sind.
Zur Abführung der Jouleschen Wärme durchströmt eine Kühlsole (Wasser - Glycerin: 3 : 1) von $0^{\circ}C$ die Apparatur.
Bedingt durch die Wandstärke (0,75 mm) und den Innendurchmesser (3 mm) des Schlauchs entsteht ein Temperaturgefälle, das Dichte- und Viskositätsunterschiede bewirkt. Die Stabilisierung durch ein Gel fängt diese Störungen jedoch auf.

II) Füllung des Trennschlauchs

Während der Füllung dürfen im Trennschlauch keine Luftblasen ent-

stehen.

α) Füllung des Anodentrogs und Schlauchs mit der gelierten Elektrolytlösung eines schnellwandernden Anions.
Das Gel wird durch einen leichten Überdruck in den Schlauch gepreßt (Abb. 3a)

ß) Einfüllen der Trennlösung in den Schlauch.
Dies geschieht durch einen leichten Unterdruck (Abb. 3b).

γ) Verbindung des Trennschlauchs mit dem Kathodentrog, der die gelierte Elektrolytlösung eines langsam wandernden Anions enthält.

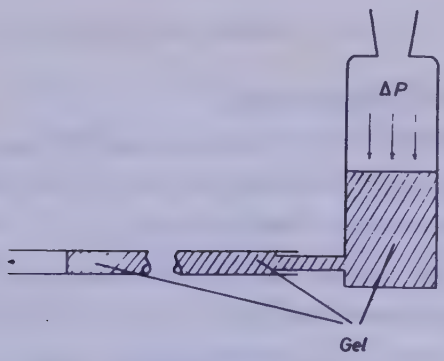


Abb. 3a: Füllung des Trennschlauchs (I)

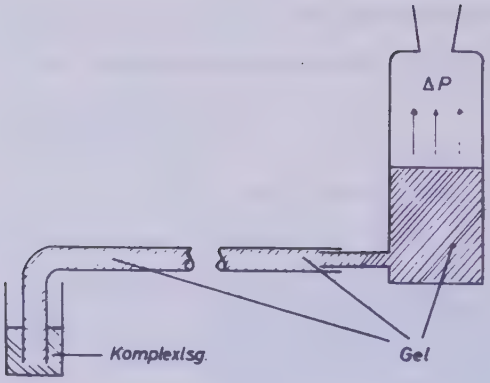


Abb. 3b: Füllung der Trennschlauchapparatur (II)

III) Entfernung der Trennsubstanzen

Erfolgt die Trennung in der Trennschlauchapparatur nach dem Prinzip der wandernden Grenzflächen, ordnen sich die getrennten Komplexe in scharfen Fronten aneinandergereiht an.
Nach Beendigung der Trennung wird der Trennschlauch an den Fronten auseinandergeschnitten. Das Gel wird aus dem Schlauch herausgedrückt und die Komplexe können anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Gel eluiert werden.

333 Darstellung und Handhabung der Gele

Die bisher bei den ionophoretischen Untersuchungen verwandten Gele bestehen alle aus einem Gelbildner und Wasser als Lösungsmittel. Die Gelierungsmittel sind meistens in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich.
Für die vorliegenden Untersuchungen muß der Gelbildner drei Bedin-

gungen erfüllen:

α) Gelierfähigkeit mit dem betreffenden organischen Lösungsmittel

β) Indifferenz gegenüber den Trennsubstanzen

γ) Starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Gels

Gelbildner, die diese Bedingungen zufriedenstellend für die Lösungsmittel Formamid und Acetonitril erfüllen, sind die Cellulosecarboxylate.

Sie sind in mehreren Zusammensetzungen erhältlich und unterscheiden sich sowohl in der Anzahl der veresterten Gruppen als auch in ihren Carboxylresten. Damit besitzen sie auch eine unterschiedliche Gelierfähigkeit (Tab. 1).

Tabelle 1

Typ	R-COO/ Baust.	Säuregehalt	Gelbildner (Gew.%) Formamidgele	Acetonitrilgele
BP 900	1,29	45 % C_3H_7COOH	20 - 25	löslich
Pr 900	2,32	59 % C_2H_5COOH	10 - 12	20 - 25
L 900	2,4	54,8% CH_3COOH	6 - 8	17 - 21
K 900	2,43	55,2% CH_3COOH	5 - 7	14 - 19
F 900	2,5	56,1% CH_3COOH	2 - 3	11 - 15
MT 900	2,79	60,1% CH_3COOH	schwerlösl.	schwerlösl.
T 800	2,81	60,3% CH_3COOH	schwerlösl.	schwerlösl.
TT 1100	2,89	61,2% CH_3COOH	schwerlösl.	schwerlösl.

Oberhalb einer Veresterung von 2,79 OH- Gruppen pro Baustein ist Acetylcellulose in Acetonitril schwerlöslich. In Formamid tritt lediglich eine Quellung ein.

334 Trennbedingungen

I) Analytische Kammer

α) Darstellung und Solvolyse der Gemischtligandenkomplexe

Lösungsmittel	Wasser
Leitelektrolyt	0,5 m CH_3COOLi / 0,5 m CH_3COOH
Spannung	2,5 kV
Stromstärke	30 mA pro Streifen
Elektrodenabstand	80 cm
Trennzeit	1 h
Trägermaterial	Filterpapier B mgl Schleicher/Schül
Kühltemperatur	0°C

β) R_B- Werte in Wasser

Lösungsmittel	Wasser
Leitelektrolyt	0,25 m CH_3COOLi / 0,25 m CH_3COOH
Bezugsion	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$
Spannung	3 kV
Stromstärke	25 mA pro Streifen
Elektrodenabstand	80 cm
Trennzeit	1 h
Trägermaterial	Filterpapier B mgl Schleicher/Schül
Kühltemperatur	0°C

γ) R_B- Werte in Acetonitril

Lösungsmittel	Acetonitril
Leitelektrolyt	0,25 m KSCN
Bezugsion	$[Cr(SCN)_6]^{3-}$
Spannung	1 kV
Stromstärke	30 mA pro Streifen
Elektrodenabstand	40 cm

Trennzeit	0,25 h
Trägermaterial	Filterpapier MN Macherey u. Nagel
Kühltemperatur	0°C

II) Trennschlauchkammer

α) Trennung in Formamid

Lösungsmittel	Formamid
Gelbildner	2,5 % F 900
Schneller Elektrolyt	0,66 m KBr
Trennlösung	Komplexe in K^+- Form
Langsamer Elektrolyt	0,6 m CH_3COOK
Spannung	1,2 kV
mittlere Feldstärke	12 V/cm
Stromstärke	10 mA
Trennzeit	24 h
Kühltemperatur	0°C

ß) Trennung in Acetonitril

Lösungsmittel	Acetonitril
Gelbildner	11 % F 900
Schneller Elektrolyt	0,075 m $[N(CH_3)_4]$ SCN
Trennlösung	0,033 m Komplexe in $[N(CH_3)_4]^+$- Form
Langsamer Elektrolyt	0,075 m $[N(CH_3)_4]$ C_6H_5COO
Spannung	2 kV
mittlere Feldstärke	20 V/cm
Stromstärke	5 mA
Trennzeit	24 h
Kühltemperatur	0°C

Die Angaben für die Konzentrationen von Trennlösung und langsamen Elektrolyten sowie für die Stromstärke gelten nur für den Beginn der ionophoretischen Trennung in der Trennschlauchappa-

ratur.

Im stationär dynamischen Zustand sind sie abhängig von der Konzentration des schnellen Elektrolyten bzw. von dem bereits zurückgelegten Weg des langsamen Elektrolyten.

Der Überschuß an Acetat und Benzoat verhindert eine Verarmung des Kathodentrogs.

335 Feldstärkeprofile

Im Gegensatz zu der Zonenionophorese tritt bei der Methode der wandernden Grenzflächen kein gleichmäßiger Spannungsabfall auf. Die Feldstärke ändert sich stufenförmig.

I) Arbeitsweise

Zur Ermittlung der Feldstärkeprofile in den Trennschläuchen wurde eine Spannung von 1000 V an die Elektroden angelegt. Die Messung des Spannungsabfalls in der Trennstrecke erfolgte an Stecknadeln, die im Abstand von 1 cm in den Schlauch eingeführt wurden (Abb. 4).

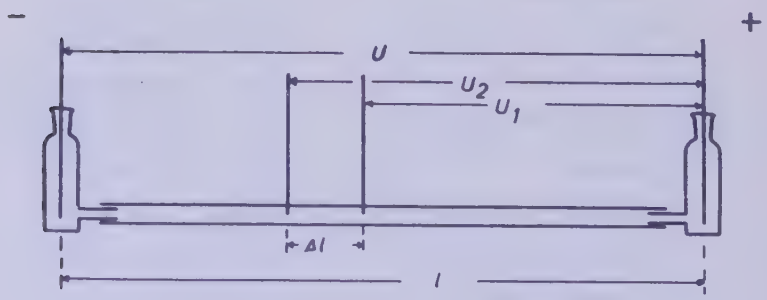


Abb. 4: Ermittlung der Feldstärkeprofile

II) Fehlermöglichkeiten

Die Stecknadeln bilden im elektrischen Feld Lokalelemente und rufen Elektrolyseerscheinungen hervor. Dadurch können Inhomogenitäten im Gel - Rissebildung, Luftblasen - auftreten.
Die Messung erfolgte ohne Kühlung des Schlauchs. Eine Verfälschung der Ergebnisse, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldstärke, ist möglich.

34 Darstellung der Gemischtligandenkomplexe

Eine Darstellung, an die sich eine präparative Trennung auf ionophoretischem Wege anschließen soll, muß auf einer möglichst durchschaubaren Reaktion beruhen. Die Kenntnis möglicher Nebenreaktionen ist wichtig.
In dem hier vorliegenden Fall der Darstellung der gemischten Thiocyanato - Cyano - Chromate(III) können noch Solvolysate der Ausgangsstoffe und der gebildeten Komplexe entstehen.
Abb. 5 zeigt in einer schematischen Darstellung das Verhalten der Hexapseudohalogenochromate(III) in nichtwässrigen Lösungsmitteln.
Die Untersuchungen wurden hauptsächlich papierionophoretisch durchgeführt. Die Identifizierung der Zonen von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und $[Cr(CN)_6]^{3-}$ erfolgte durch Laufstreckenvergleiche.

341 Verhalten der Hexapseudohalogenokomplexe des Chrom(III)

Die Komplexe $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und $[Cr(CN)_6]^{3-}$ sind leicht darzustellen. Sie sind daher als Ausgangsstoffe für die Synthese gemischter Thiocyanato - Cyano-Chromate(III) geeignet. In Wasser unterliegen die Komplexe stark der Hydrolyse. Die Reaktion

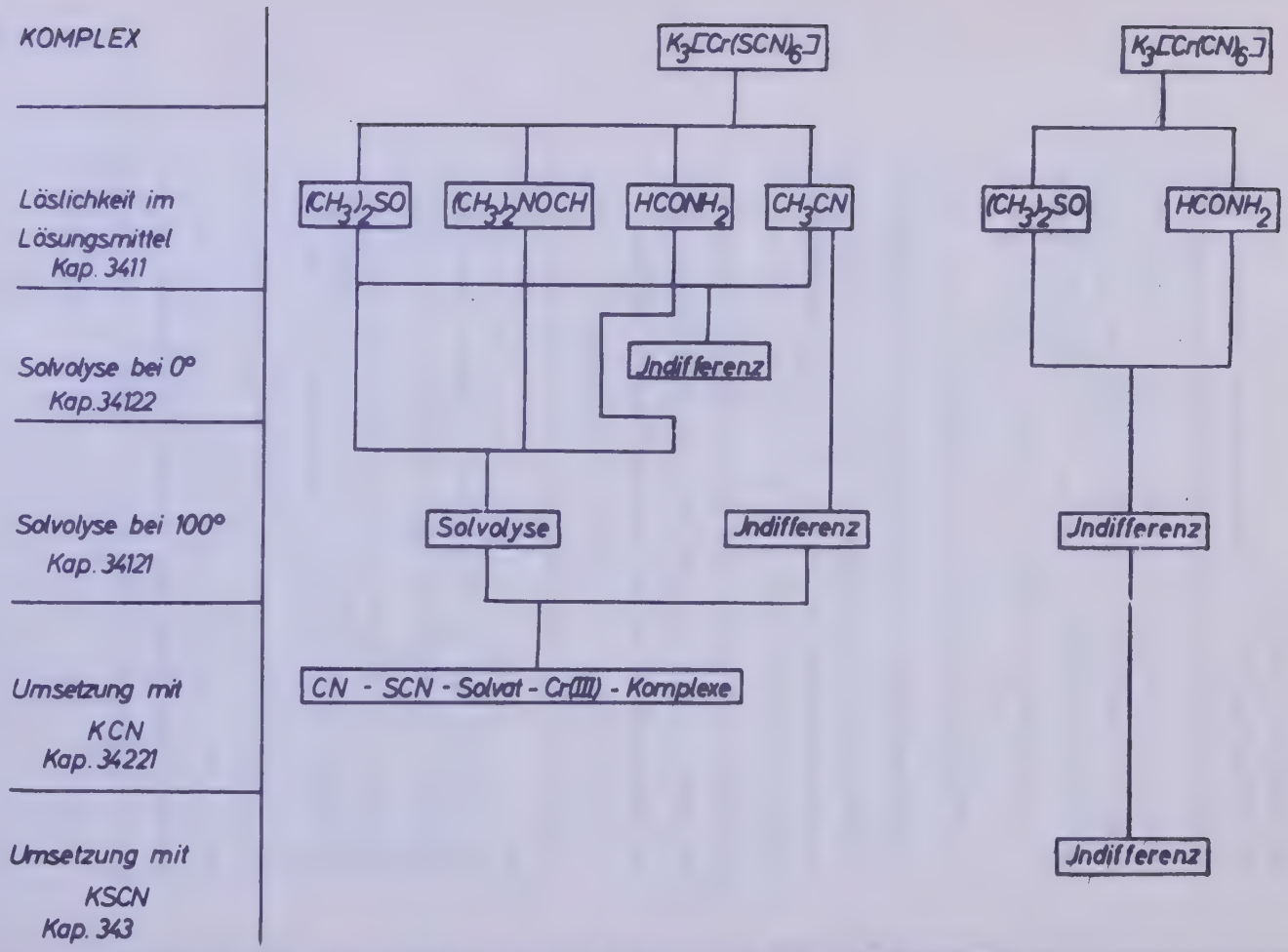


Abb. 5: Verhalten der gemischten Thiocyanato - Aqua - Chromate(III)

wird deshalb bei größerer Übersichtlichkeit und besserer Ausbeute in nichtwässrigen, polaren Lösungsmitteln durchgeführt.
Die Untersuchungen beschäftigten sich mit der Löslichkeit und dem Solvolyseverhalten der Hexapseudohalogenochromate(III) in den Lösungsmitteln Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril.

3411 Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln

$[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit Alkaliionen bzw. den Homologen des NH_4^+ als Gegenionen kann Lösungen mit einem Gehalt bis zu 5 Mol/l mit den genannten Lösungsmitteln bilden.
$Ag_3[Cr(SCN)_6]$ und $Pb_3[Cr(SCN)_6]_2$ sind in allen untersuchten Lösungsmitteln schwerlöslich.
Wesentlich schlechter lösen sich Hexacyanochromate(III). Nur in Formamid und Dimethylsulfoxid sind ihre Alkalisalze löslich.

3412 Solvolyse

Das Verhalten von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ in wässrigen Systemen wurde bereits eingehend untersucht[36,37]. Der Komplex hydrolysiert so stark, daß eine Umsetzung mit CN^- nur in geringem Maße zu den gewünschten Gemischtligandenkomplexen führt.
Auch in nichtwässrigen Medien ist eine Solvolyse nicht auszuschließen.

34121 Papierionophoretische Untersuchungen

Die Untersuchungen erfolgten in der Analytischen Kammer.

I) $[Cr(SCN)_6]^{3-}$

Es wurden 0,5 Mol/l $K_3[Cr(SCN)_6]$ in Formamid, Dimethylformamid,

Dimethylsulfoxid und Acetonitril gelöst und zwei Stunden auf 100°C bzw. bei Acetonitril unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.
Die Ionopherogramme der Proben zeigt Abb. 6.

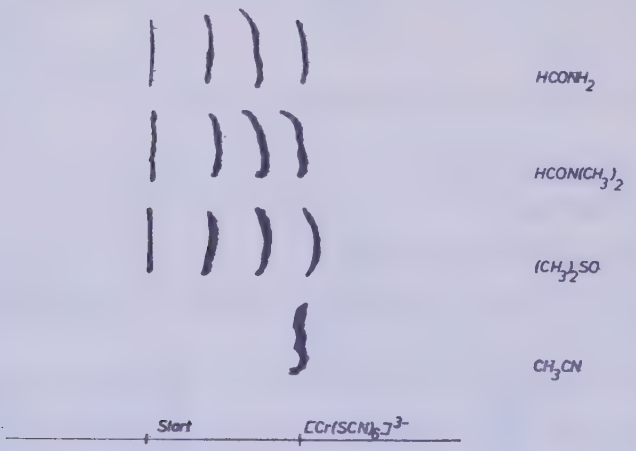


Abb. 6: Solvolyse von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ in verschiedenen Lösungsmitteln

$[Cr(SCN)_6]^{3-}$ bildet in Formamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid Solvolyseprodukte.
In Acetonitril läßt sich nur $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ nachweisen.

II) $[Cr(CN)_6]^{3-}$

Auf analogem Wege wurde $[Cr(CN)_6]^{3-}$ untersucht.
Die papierionophoretische Auswertung zeigte keine Reaktionsprodukte mit den Lösungsmitteln.

34122 Photometrische Untersuchungen

Weniger für die Darstellung als für die anschließende Trennung der Gemischtligandenkomplexe ist das Solvolyseverhalten der Hexapseudohalogenochromate(III) bei 0°C interessant.
Wegen der stark herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit genügt die Nachweisempfindlichkeit der Analytischen Kammer nicht, jedoch ließ sich die Reaktion photometrisch verfolgen.

I) $[Cr(SCN)_6]^{3-}$

Es wurden 10^{-3} m Lösungen an $K_3[Cr(SCN)_6]$ angesetzt, auf eine Temperatur von 0°C gekühlt und die Extinktion der einzelnen Lösungen bei 419 nm und 564 nm zu Beginn und nach 100 h gemessen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2:

Tabelle 2

Lösungsmittel	Extinktion			
	419 nm		564 nm	
	0 h	100 h	0 h	100 h
Formamid	0,41	0,405	0,47	0,455
Dimethylformamid	0,40	0,40	0,47	0,47
Dimethylsulfoxid	0,39	0,39	0,47	0,465
Acetonitril	0,41	0,405	0,47	0,465

Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist keine Solvolyse festzustellen.

II) $[Cr(CN)_6]^{3-}$

Analoge Versuche für $[Cr(CN)_6]^{3-}$ erübrigten sich, da schon bei 100°C keine Solvolyse einsetzte.

342 Reaktion des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit CN^-

Die Bildung von $[Cr(CN)_6]^{3-}$ wird bei Überschuß von CN^-, bedingt durch seine größere Beständigkeitskonstante, stark begünstigt. In größeren Mengen entstehen Gemischtligandenkomplexe nur bei einem Unterschuß von CN^-.

3421 Stöchiometrische Verhältnisse der Reaktionspartner

Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 Mol/l an $K_3[Cr(SCN)_6]$ und 0,6 Mol/l an KCN wurden im Bombenrohr auf 100°C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden ergab die papierionophoretische Auswertung:

I) Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid
   Vollständige Umsetzung zu $[Cr(CN)_6]^{3-}$

II) Acetonitril
   Neben $[Cr(CN)_6]^{3-}$ entstehen zwei weitere Komplexe.
   Sie fallen als gelber, in Acetonitril schwerlöslicher, in Wasser leichtlöslicher Niederschlag an.

Der Zusatz auch eines großen KSCN- Überschusses beeinflußte die Reaktion nicht merklich.

3422 Umsetzung mit einem Unterschuß von CN^-

Die Umsetzung von $K_3[Cr(SCN)_6]$ mit einem Unterschuß an KCN führt zu einem Gemisch der gewünschten Gemischtligandenkomplexe. Außerdem entstehen noch Solvolyseprodukte.

34221 Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Die Reaktion wurde mit Lösungen eines Gehalts von 0,25 Mol/l an $K_3[Cr(SCN)_6]$ und 0,75 Mol/l an KCN im Bombenrohr bei 100°C

und einer Reaktionszeit von 1 Stunde durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte in der Analytischen Kammer.

I) Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid

Abb. 7 zeigt die Ionopherogramme des Versuchs:

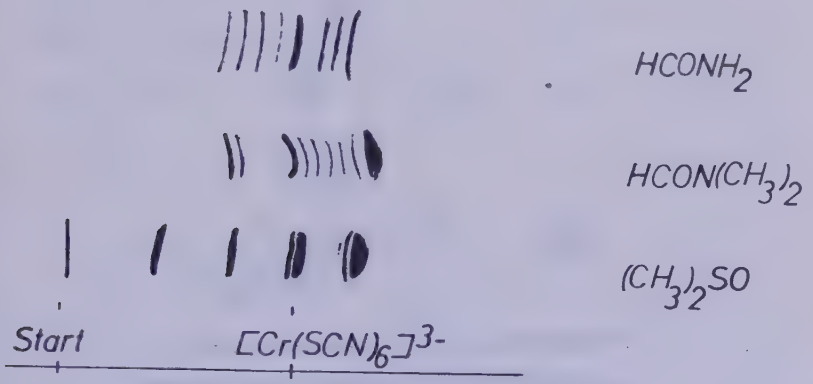


Abb 7: Umsetzung von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit KCN in Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid

Neben gemischten Thiocyanato - Cyano - Chromaten(III) treten noch Zonen auf, die von der Solvolyse sowohl des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ als auch der Gemischtligandenkomplexe herrühren.

II) Acetonitril

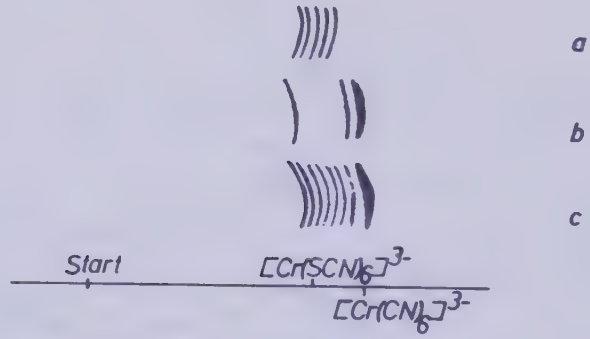
Bedingt durch die Schwerlöslichkeit von KCN verlief die Umsetzung in Acetonitril heterogen. Zusätzlich bildete sich ein gelber Niederschlag.

Abb. 8 zeigt die Ionopherogramme:

a) der in Acetonitril leichtlöslichen Komplexe

b) der in Acetonitril schwerlöslichen Komplexe

c) sämtlicher in Acetonitril entstandener Komplexe



Ionopherogramme der Gemischtligandenkomplexe
a) in CH_3CN lösliche, b) in CH_3CN schwerlösliche Komplexe
c) sämtliche Komplexe

Abb. 8: Umsetzung in Acetonitril

34222 Einfluß des Konzentrationsverhältnisses der Reaktionspartner

Die Umsetzung von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ mit CN^- führt wegen der ausfallenden Niederschläge in Acetonitril nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Es wurden 0,25 m Lösungen an $K_3[Cr(SCN)_6]$ in Acetonitril hergestellt. Ihr KCN - Gehalt variierte im molaren Verhältnis von

1 : 0,5; 1 : 1; 1,: 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5; 1 : 6.

Diese Lösungen wurden unter Rückfluß und unter starkem Rühren

solange zum Sieden erhitzt, bis CN^- nicht mehr nachweisbar war.

Bis zu einem Konzentrationsverhältnis von 1 : 2 bildeten sich nur lösliche Verbindungen.

Bei einem Konzentrationsverhältnis von 1 : 3 waren schwerlösliche und lösliche Komplexe sichtbar.

Ausschließlich schwerlösliche, cyanidreiche Komplexe entstanden bei einem Verhältnis ≥ 1 : 6.

Diese Tatsache wird durch das Pherogramm (Abb. 9) verdeutlicht.

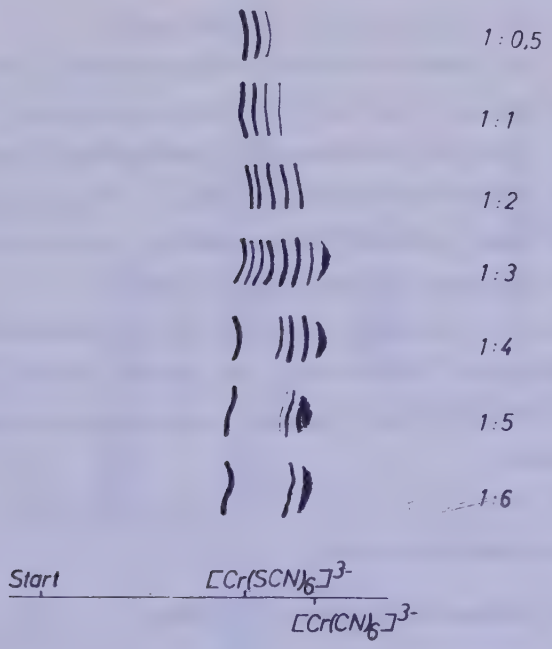


Abb. 9: Variation des Konzentrationsverhältnisses

343 Reaktion von $K_3[Cr(CN)_6]$ mit KSCN

Analog wie in Kap. 342 wurde die Umsetzung von $[Cr(CN)_6]^{3-}$ mit SCN^- durchgeführt.

Es entstanden weder Gemischtligandenkomplexe noch Solvolyseprodukte. $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ist offensichtlich ein sehr stabiles Komplexion.

35 Trennung der Gemischtligandenkomplexe

Die Darstellung der Gemischtligandenkomplexe in Acetonitril (Kap. 34222) lieferte:

I) Fünf in Acetonitril lösliche Komplexe

Sie werden im weiteren als Komplexgruppe a bezeichnet.

II) Drei in Acetonitril schwerlösliche Komplexe

Sie werden im weiteren als Komplexgruppe b bezeichnet.

Die Reaktionsfreudigkeit der gemischten Pseudohalogenochromate(III) mit Wasser verhindert ihre präparative Isolierung durch die bisher bekannten ionophoretischen Verfahren.

Die Gelionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln bietet eine Möglichkeit, faßbare Mengen der unbekannten Komplexe zu erhalten.

Die folgenden Kapitel geben eine genaue Beschreibung dieses Verfahrens.

Abb. 10 Zeigt ein Schema der Untersuchungsschritte, die die Trennbedingungen vermitteln.

351 Trennung von der Reaktionslösung.

Bedingt durch die Darstellung befindet sich neben den Gemischtligandenkomplexen noch KSCN in der Reaktionslösung. Dieser Thiocyanationenüberschuß stört die präparative Trennung. Daher

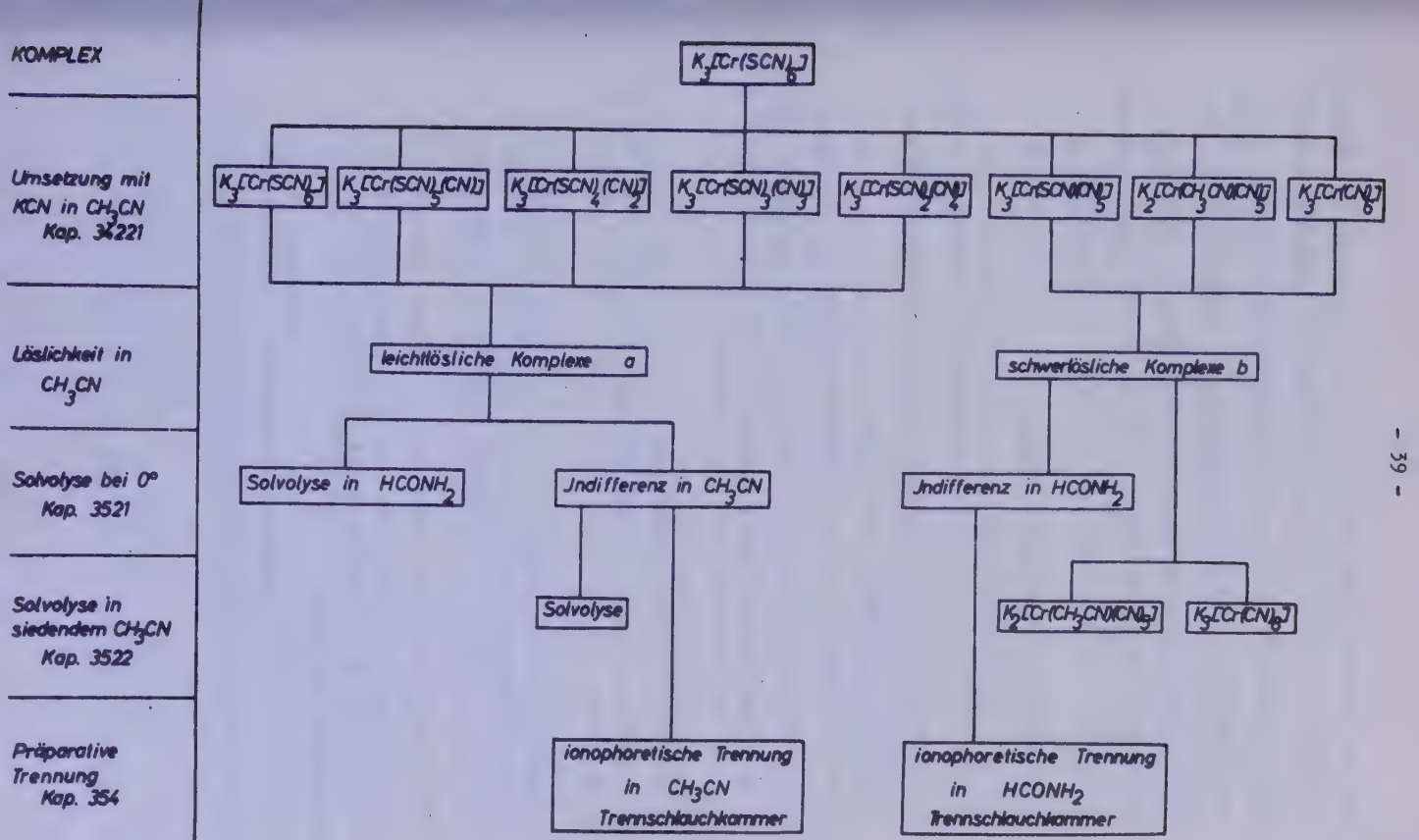


Abb. 10: Untersuchungsschema zur Bestimmung der Trennbedingungen

ist eine Abtrennung der Komplexe von der Mutterlauge unumgänglich. Die Schwerlöslichkeit der meisten Fällungsreagenzien in Acetonitril verhindert eine saubere Abtrennung der Komplexe.
Das Lösungsmittel mußte daher destillativ entfernt und die Fällung in Wasser vorgenommen werden. Eine eventuelle Hydrolyse störte dabei nicht, da Hydroxo - und Aquokomplexe im allgemeinen wesentlich leichter wasserlöslich sind als Acidokomplexe.

3511 Allgemeine Fällungsreaktionen

Ag^+ und Pb^{2+} bilden mit sämtlichen Komplexen schwerlösliche Salze. Eine Abtrennung ist jedoch wegen der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Thiocyanate nicht möglich.
Tetraalkylammonium- und Hexamethoniumsalze $[(CH_3)_3N(CH_2)_6N(CH_3)_3]\ X_2$ fällen die thiocyanatreichen Komplexe aus. Dabei entstehen ölartige Niederschläge, die in Formamid und Acetonitril löslich sind.
Gut kristalline Niederschläge erhält man mit $[Cr(NH_2CONH_2)_6]\ Cl_3$. Sie sind leichtlöslich in Formamid, schwerlöslich in Acetonitril.
Allgemein nimmt die Löslichkeit der Gemischtligandenkomplexe in Wasser bei bleibendem Kation mit wachsendem Cyanidgehalt zu.

3512 Darstellung einiger Salze

Komplexgruppe a wird am besten mit $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$ von der Mutterlauge abgetrennt.
Das Gemisch der K^+- Salze der Komplexgruppe b fällt bei der Darstellung (Kap. 3422) ohne Verunreinigung durch Mutterlauge an.

35121 Salze der Komplexgruppe b

I) K^+- Salze

2,59 g (5 mMol) $K_3[Cr(SCN)_6]$ und 0,975 g (15 mMol) KCN werden in 20 ml Acetonitril gelöst und zwei Stunden unter Rühren und Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis kein CN^- mehr nachweisbar ist.

Nach Abkühlen der Lösung auf 0^oC beträgt die Ausbeute an schwerlöslichen K^+- Salzen der Gemischtligandenkomplexe 0,76 g.

Das Komplexgemisch enthält zum überwiegenden Anteil einen Acetonitrilsolvatkomplex (Kap. 3422) neben zwei cyanidreichen Acidokomplexen.

II) $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salze

Die günstigere Zusammensetzung des Komplexgemisches wird durch eine Umfällung der K^+- Salze über die wässrige Phase mit $[Cr(NH_2CONH_2)_6]\,Cl_3$ erreicht.

Hierzu wird der Niederschlag der K^+- Salze in Wasser gelöst und die Lösung mit einer 0,1 m Lösung des Fällungsreagenz versetzt. Die in Wasser schwerlöslichen Chromhexaharnstoffsalze werden abfiltriert, gewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 0,98 g.

Da das $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salz des Solvats leichter löslich in Wasser ist als die cyanidreichen Acidokomplexe, werden diese angereichert.

35122 Salze der Komplexgruppe a

I) $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salze

Im Filtrat (Kap. 35121 I) entfernt man Acetonitril durch

vorsichtiges Verdampfen mit einem Heißluftgebläse und löst den Rückstand in Wasser. Anschließend werden die Gemischtligandenkomplexe mit einer 0,1 m $[Cr(NH_2CONH_2)_6]\ Cl_3$- Lösung gefällt, abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet.

Unter Zugrundelegung eines mittleren Molgewichtes von 716 = $[Cr(NH_2CONH_2)_6][Cr(SCN)_3(CN)_3]$ beträgt die Ausbeute 2,346 g (= 3,28 mMol).

II) $[N(CH_3)_4]^+$- Salze

Die Chromhexaharnstoffsalze sind in Acetonitril schwerlöslich. Durch Kationenaustausch werden sie in die $[N(CH_3)_4]^+$-Salze überführt.

Hierzu schlämmt man das Chromhexaharnstoffpseudohalogenochrom(III) - Komplexgemisch in einer Lösung von 1,925 g (9,84 mMol) $[N(CH_3)_4]\ C_6H_5COO$ in 50 ml Acetonitril auf. Durch Kationenaustausch fällt schwerlösliches $[Cr(NH_2CONH_2)_6](C_6H_5COO)$ aus, und die Pseudohalogenochromate gehen in Lösung.

Nach der Filtration wird die Lösung auf 100 ml mit Acetonitril verdünnt. Ihre Konzentration beträgt dann 32,8 mMol/l.

Unzweckmäßig ist die Fällung der Komplexe aus wässriger Lösung mit $[N(CH_3)_4]\ Cl$. Es entstehen ölartige Produkte, die zuviel Mutterlauge zurückhalten. Außerdem ist die Löslichkeit der cyanidreichen $[N(CH_3)_4]^+$- Komplexe in Wasser zu groß.

III) K^+- Salze

Die Darstellung der K^+- Salze der SCN- reichen Pseudohalogenochromate(III) erfolgt in Acetonitril durch Kationenaustausch von $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$ gegen K^+. Verwendet wird das Batchverfahren. Als Ionenaustauscher dient Amberlyst 15 mit einer Kapazität von 1 mVal/g.

1,4 g Gemischtligandenkomplexe und 6 g Amberlyst 15 in der K^+- Form werden in 50 ml Acetonitril aufgeschlämmt und 24 h bei Zimmertemperatur gerührt. Nach der anschließenden Filtration entfernt man Acetonitril im Vakuum.

Die Regeneration des Ionenaustauschers und seine Reinigung von nichtumgesetzten Komplexsalzen erfolgt mit KSCN in Formamid. Anschließend wird der Austauscher mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Die K^+- Salze müssen in einem Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt werden.

352 Solvolyse der Gemischtligandenkomplexe

Eine präparative Trennung benötigt längere Zeit, in der das Trennmedium mit den Trennsubstanzen unter Ligandentausch reagieren kann.

Die Untersuchungen wurden mit den K^+- Salzen der Komplexe unter Beachtung aller Parameter, die bei der Trennung Einfluß nehmen können, wie Trennzeit, Temperatur und Komplexkonzentration, durchgeführt.

Ein Ausbleiben der Solvolyse bei 0^oC war nur in Acetonitril festzustellen.

Eine exakte Einhaltung der Trennbedingungen, die in der Trennschlauchapparatur vorherrschen, ist wegen des nicht abzuschätzenden Wärmegradienten im Trennschlauch in einem Modellversuch nicht möglich.

Untersuchungen in siedendem Acetonitril ergaben die Ausbildung von Solvatkomplexen auch in diesem Lösungsmittel.

3521 Solvolyse bei 0°C in verschiedenen Lösungsmitteln

Als Lösungsmittel wurden eingesetzt:

Komplexgruppe a:

Wasser, Formamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Acetonitril

Komplexgruppe b:

Wasser, Formamid, Dimethylsulfoxid

0,25 m Komplexlösungen wurden 100 h bei 0°C aufbewahrt.

Abb. 11 zeigt das Ergebnis der anschließenden Untersuchungen in der Analytischen Kammer.

Abb. 11: Solvolyse der Gemischtligandenkomplexe bei 0°C

I) Komplexgruppe a

Die leichtlöslichen Komplexe zeigten sich sehr reaktionsfreudig.

α) Wasser

Der Austausch Wasser - Ligand erfolgte weitgehend. Neben den Ausgangskomplexen entstanden weitere Komplexgruppen, deren Ladungen durch den Ersatz eines Acidoliganden durch Wasser sich stufenweise bis zu neutralen Chromkomplexen verringerten.

ß) Formamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid

Nur jeweils ein Acidoligand wird durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzt. Die neu entstandenen Komplexe trugen, den Laufstrecken nach zu urteilen, eine um eins verringerte Ladungszahl als die Ausgangskomplexe.

γ) Acetonitril

In Acetonitril waren die Komplexe beständig.

Eine präparative Trennung wird am besten in diesem Lösungsmittel durchgeführt.(Kap. 3543)

II) Komplexgruppe b

Bei Verwendung von Wasser, Dimethylsulfoxid und - wesentlich schwächer - von Formamid tritt eine neue Komplexzone auf.

Eine präparative Trennung scheint in Formamid der geringen Solvolyse wegen möglich.

3522 Solvolyse in siedendem Acetonitril

2,5 mMol Gemischtligandenkomplexe wurden in 10 ml Acetonitril unter Rühren gelöst bzw. aufgeschlämmt.

Folgende Reaktionsbedingungen wurden eingehalten:

I) Komplexgruppe a:

Reaktionszeit 5 h, Reaktionstemperatur 80°C

II) Komplexgruppe b

Reaktionszeit 15 h, Reaktionstemperatur 80°C

Abb. 12 zeigt das Ergebnis der anschließenden Untersuchungen in der Analytischen Kammer.

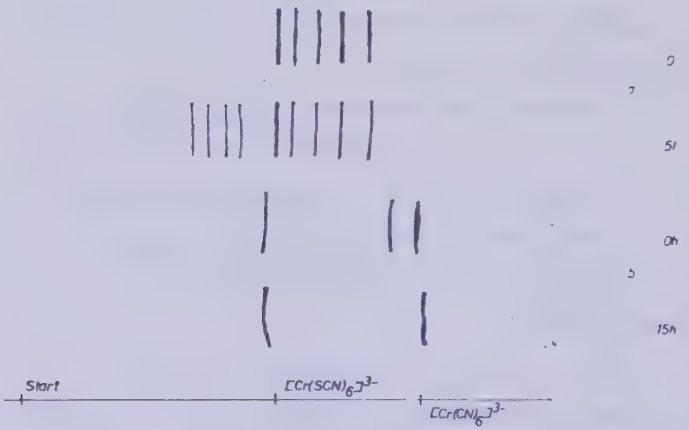


Abb. 12: Solvolyse in siedendem Acetonitril

I) Komplexgruppe a

Während der Reaktion verdunkelte sich die Lösung etwas, ein Niederschlag fiel jedoch nicht aus.

Im Ionopherogramm (Abb. 12a) sieht man das Auftreten von vier neuen Komplexzonen (5 h) gegenüber der Ausgangslösung (0 h). Eine qualitative Auswertung ergibt den Austausch jeweils nur eines Acidoliganden.

In der Lösung ließen sich freie SCN^- - Ionen nachweisen. Der Nachweis auf CN^- verlief dagegen negativ. Demnach hat nur der

Austausch SCN^- - CH_3CN stattgefunden.

II) Komplexgruppe b

Bedingt durch das heterogene System wurde die Reaktionsdauer auf 15 h ausgedehnt.

Die flüssige Phase blieb farblos, es ließen sich in ihr nach 15 h keine Komplexe feststellen.

Auf dem Ionopherogramm (Abb. 12 b) ist gegenüber 0 h die mittlere Zone nach 15 h vollständig verschwunden.

Eine Schwefelanalyse nach Lassaigne des Niederschlags ergab ein negatives Ergebnis. Acetonitril enthielt SCN^- - Ionen.

353 Papierionophoretische Trennung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Die papierionophoretische Trennung in Formamid und Acetonitril vermittelt eine Abschätzung über die Beweglichkeit der einzelnen Komplexionen im elektrischen Feld.

Die Beweglichkeitsunterschiede sind in Formamid geringer als in Wasser.

Die Beweglichkeiten der Komplexe der Gruppe a in Acetonitril vermindern sich mit steigendem Cyanidgehalt.

3531 Ionophorese in Formamid

Das Ergebnis der Trennung zeigt Abb. 13.

I) Komplexgruppe a

Das Ionopherogramm (Abb. 13a) verdeutlicht die geringen Unterschiede der Komplexbeweglichkeiten.

Eine Auftrennung der einzelnen Zonen ist nicht zu erzielen.

Vorder und Rückfront weisen lediglich Farbunterschiede auf

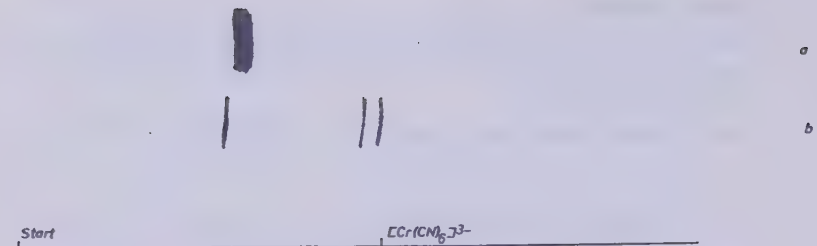


Abb. 13: Ionophorese in Formamid

(Vorderfront gelb, Rückfront rotviolett). Wie in Wasser hat $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ die geringste Beweglichkeit der Acidokomplexe. (Vergl. Abb. 8a)

II) Komplexgruppe b

Das Ionopherogramm (Abb. 13b) entspricht der Ionophorese in Wasser (Abb. 8b).

Die Auftrennung in drei Zonen ist vollständig.

Es werden jedoch gegenüber Wasser wesentlich längere Trennzeiten benötigt. (Kap. 334)

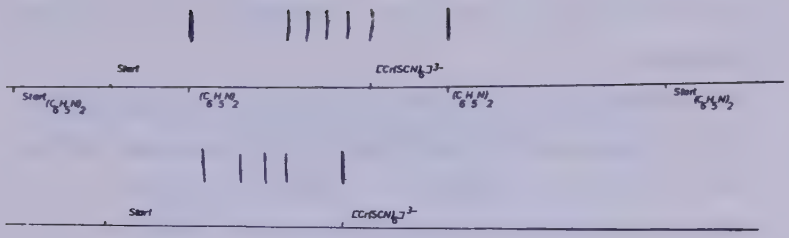
3532 Ionophorese in Acetonitril

Eine vollständige Auftrennung der in Acetonitril leichtlöslichen Komplexe ist nach 10 min erreicht.

Abb. 14 zeigt das Ionopherogramm der Trennung.

$[Cr(SCN)_6]^{3-}$ wandert am schnellsten. Die Beweglichkeitsunterschiede der Komplexionen sind in Acetonitril wesentlich größer als in Wasser.

Da Acetonitril einen niedrigeren Siedepunkt und eine geringere



Abb! 14: Ionophorese in Acetonitril

Verdampfungsenthalpie als Wasser besitzt, hat die Soggeschwindigkeit (Gl. 6) einen großen Einfluß auf die gesamte Wanderungsgeschwindigkeit.

Für eine mathematische Korrektur der elektrophoretischen Wanderungswege wurde Azobenzol $(C_6H_5N)_2$ an beiden Kammerenden auf den Streifen aufgetragen.

Die korrigierten Wanderungswege zeigt Abb. 14b in einer schematischen Darstellung.

354 Präparative Trennungen

Die präparativen Trennungen wurden in der Trennschlauchapparatur durchgeführt.

Als Trennmedien dienten:

I) Formamidgel

Trennung der Hexapseudohalogenochromate(III)

Trennung der Komplexgruppe b

II) Acetonitrilgel

Trennung der Komplexgruppe a

Der Endpunkt der Trennungen ließ sich infolge der Eigenfarbe der Komplexe leicht durch die scharfe Ausbildung der Zonenfronten verfolgen.

Die Ausbildung der Grenzflächen gleichgefärbter Komplexzonen konnte durch Zugabe von Zwischenionen zur Trennlösung verfolgt werden.

Für die Beweglichkeit der Zwischenionen muß gelten:

$$u_1 < u_Z < u_2$$

Ist diese Voraussetzung erfüllt, lagert sich das Zwischenion zwischen die Fronten der beiden Komplexionen und verdeutlicht so durch seine unterschiedliche Farbe bzw. seine Farblosigkeit die Auftrennung.

Als Zwischenion für die Trennung der Hexapseudohalogenochromate(III) eignete sich ausgezeichnet SCN^-.

Die Trennung der Komplexgruppe b wurde durch die Zugabe von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ verdeutlicht.

Die Farbunterschiede der Komplexgruppe a waren so groß, daß auf Zwischenionen verzichtet werden konnte.

3541 Trennung der Hexapseudohalogenochromate(III)

Hexapseudohalogenochromate(III) erleiden in Formamid bei 0°C keine Solvolyse (Kap. 3412). Deshalb ist dieses Lösungsmittel für die Trennung der beiden Verbindungen geeignet.

Nach 24 h war eine vollständige Auftrennung der Komponenten zu sehen.

Abb. 15 zeigt eine schematische Darstellung des Trennschlauchs.

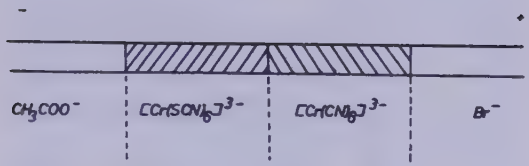
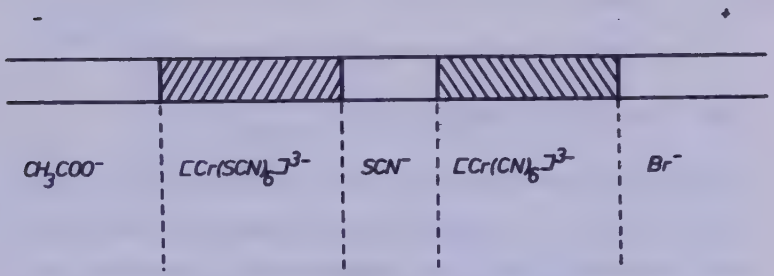


Abb. 15: Schematische Darstellung des Trennschlauchs

Die Trennung mit einem Zwischenion zeigt Abb. 16.

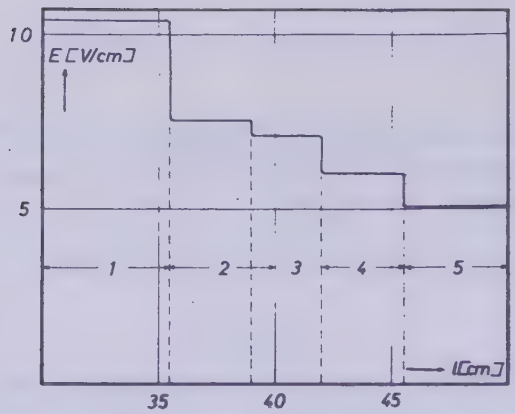


$CH_3COO^-/[Cr(SCN)_6]^{3-}/SCN^-/[Cr(CN)_6]^{3-}/Br^-$

Abb. 16: Trennung der Hexapseudohalegenochromate(III)

Zwischen der violetten Zone des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und der gelben des $[Cr(CN)_6]^{3-}$ liegt die farblose SCN^- - Zone.

Abb. 17 zeigt das Feldstärkeprofil im Trennschlauch.



Feldstärkeprofil der Zonen nach Ionopherese in $HCONH_2$

$1\,CH_3COO^-$ / $2\,[Cr(SCN)_6]^{3-}$ / $3\,SCN^-$ / $4\,[Cr(CN)_6]^{3-}$ / $5\,Br^-$

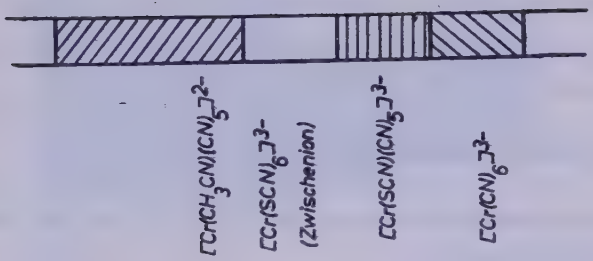
Abb. 17: Feldstärkeprofil im Trennschlauch

3542 Trennung der Komplexgruppe b

Die Solvolyse der Komplexgruppe b ist in Formamid gering. Merkbar reagiert nur das Solvat mit dem Lösungsmittel (Kap. 3521). Die Trennlösung enthielt die Pseudohalogenochromate(III) als $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salze.

Die anfängliche Uneinheitlichkeit des Stromtransports durch zwei verschiedene Kationen beeinflußte die Ausbildung scharfer Grenzflächen nicht wesentlich.

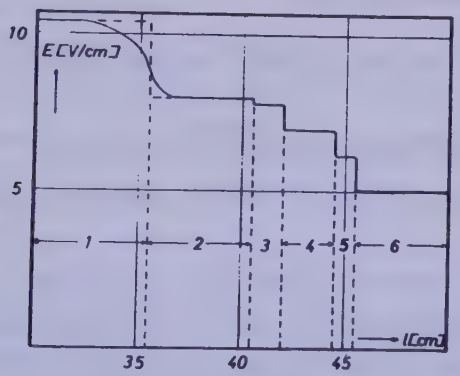
Abb. 18 zeigt den Trennschlauch nach 24stündiger Trenndauer.



- CH_3COO^-/Solvat/$[Cr(SCN)_6]^{3-}$/gem. Acidokomplex/$[Cr(CN)_6]^{3-}$/Br^- +

Abb. 18: Trennung der Komplexgruppe b

Das Zwischenion $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ lagert sich zwischen Solvat und die cyanidreichen Acidokomplexe, deren Auftrennung optisch nicht wahrnehmbar ist.



Feldstärkeprofil der Zonen nach Ionophorese in $HCONH_2$

1 CH_3COO^-/2 $[Cr(CN)_5(CH_3CN)]^{2-}$/3 $[Cr(SCN)_6]^{3-}$/4 $[Cr(SCN)(CN)_5]^{3-}$/5 $[Cr(CN)_6]^{3-}$

Abb. 19: Feldstärkeprofil im Trennschlauch

Das Feldstärkeprofil (Abb. 19) beweist das Vorhandensein der vier Komplexe.

Während die Stufen der schnellwandernden Fronten scharf ausgeprägt sind, zeigt sich zwischen Solvat und Acetat keine scharfe Grenzschicht.

3543 Trennung der Komplexgruppe a

Für die Trennung der Komplexgruppe a bietet sich nur Acetonitril als Lösungsmittel an.

Das schlechte Lösungsvermögen von Acetonitril für anorganische Salze begrenzt die Variationsmöglichkeiten der Trennung von Komplexionen. Dieses Lösungsmittel beeinflußt entscheidend die:

α) Auswahl der Begrenzungselektrolyte

β) Auswahl der Gegenionen

γ) Konzentration

35431 Begrenzungselektrolyte

Eine genügend große Beweglichkeit in Acetonitril weisen J^-, NO_3^- und SCN^- auf.

Jodide lösen sich jedoch schlecht in Acetonitril.

Nitrate oxydieren Thiocyanate und thiocyanathaltige Verbindungen.

Die anodische Oxydation von SCN^- führt zu Schwefel. Dieser wandert durch Elektroosmose von Anode zu Kathode den Komplexionen entgegen und verursacht eine Verunreinigung der getrennten Substanzen (Abb. 20).

Abb. 20: Elektroosmotische Wanderung von Schwefel in einem Acetonitrilgel

Dennoch ist SCN^- den anderen schnellwandernden Ionen vorzuziehen; seine Beweglichkeit ist bei weitem die größte, und die Löslichkeit der Thiocyanate in Acetonitril reicht für ionophoretische Trennungen vollständig aus.
Geeignete Ionen mit langsamer Beweglichkeit sind neben Acetat die Carbon- und Sulfonsäuren der Aromaten. Die geringe Löslichkeit ihrer Salze in Acetonitril bestimmt die Maximalkonzentration im Trenngel.

35432 Gegenionen

NaSCN und KSCN und die Na^+- und K^+- Salze der SCNreichen Pseudohalogenochromate(III) sind in Acetonitril gut löslich.
Die Löslichkeit der Alkalisalze von Acetat und Benzoat ist in Acetonitril zu gering.
Ein Gegenion mit genügender Löslichkeit und ausreichender Disso-

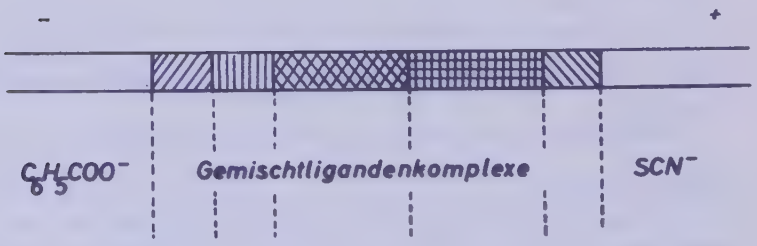
ziation seiner Salze in Acetonitril ist $[N(CH_3)_4]^+$.

Bei der Trennung dürfen die leichtlöslichen Pseudohalogenochromate(III) ebenfalls nicht als K^+- Salze, wie sie bei der Darstellung (Kap. 34222) anfallen, vorliegen. Während der Ionophorese wandern K^+- Ionen in die Zone des langsam wandernden Begrenzungselektrolyten und bilden dort Niederschläge. Die Inhomogenität im Gel verringert den Stromfluß und verhindert die Ausbildung scharfer Grenzflächen.

35433 Durchführung der Trennung

Die ungelierte Trennlösung bestand aus den $[N(CH_3)_4]^+$- Salzen der Komplexgruppe a.

Die Trennung war nach 24 h beendet und die Komplexe gliederten sich in die erwarteten fünf Zonen (Abb. 21).



- $C_6H_5COO^-$/Gemischtligandenkomplexzonen/SCN^- +

Abb. 21: Trennung der Komplexgruppe a

Im Gegensatz zu Wasser und Formamid wächst die Beweglichkeit der Komplexionen in Acetonitril mit steigendem Thiocyanatgehalt. Die vorderste Komplexzone wird von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ gebildet.

35434 Durchsatz an Komplexionen

Folgende Parameter beeinflussen den Durchsatz:

I) Löslichkeit der Elektrolyte

II) Trenndauer

I) Löslichkeit der Elektrolyte

$[N(CH_3)_4]\ C_6H_5COO$ löst sich bei 0^oC nur geringfügig. Ebenso besitzt der cyanidreichste Komplex der Gruppe a nur ein kleines Lösungsvermögen in Acetonitril

Wird die SCN^- - Konzentration, die nach Gl. 2 bestimmend für alle Konzentrationen im Trennschlauch ist, zu groß gewählt, bilden sich Niederschläge der genannten Verbindungen.

Der Benzoatniederschlag kann bei genügend großen Kristallen wie ein sehr großer Widerstand wirken. Die Wanderung der Ionen kommt zum Erliegen.

Der Komplexniederschlag wird von der Benzoatzone unterwandert. Er löst sich dort teilweise wieder auf und wandert in einem für seine Beweglichkeit zu hohem Feldstärkegebiet. Eine Ausbildung scharfer Fronten wird nicht erzielt.

II) Trenndauer

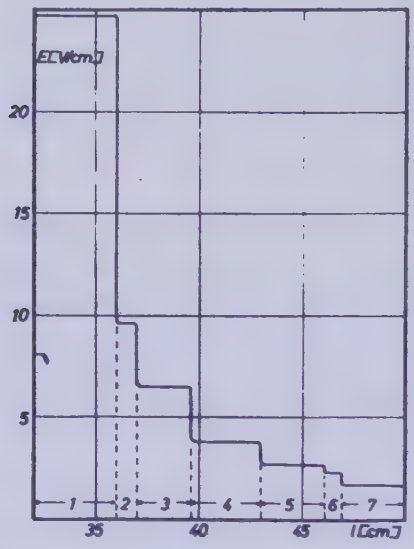
Wird die Trennzeit zu groß, reichern sich im Kathodengebiet $[N(CH_3)_4]^+$- Ionen an. Das Löslichkeitsprodukt von $[N(CH_3)_4]\ C_6H_5COO$ wird überschritten und es bildet sich ein Niederschlag.

Bei einer Schlauchlänge von 1m und einer Trennzeit von 24 h ließen sich pro Ionophorese 10 mg Komplexgemisch trennen

35435 Trennschärfe

Die Aufnahme des Feldstärkeprofils erfolgte in Schläuchen einer

Länge von 1,5 m. Die damit vergrößerten Komplexzonen gewährleisteten eine genauere Messung. (Abb. 22)



Feldstärkeprofil der Zonen nach Ionopherese in CH_3CN

1 $C_6H_5COO^-$/2-6 Gemischtligandenkomplexe / 7 SCN^-

Abb. 22: Feldstärkeprofil im Trennschlauch

Auffällig ist der große Sprung zwischen Benzoat und den Gemischtligandenkomplexen. Die Front $SCN^-/[Cr(SCN)_6]^{3-}$ zeigt nur eine kleine Feldstärkedifferenz.

355 Elution der Trägergele

Die ionophoretische Trennung nach dem Prinzip der wandernden Grenz-

flächen liefert die Komplexe ohne Verunreinigung durch einen Leitelektrolyten. Für die Reindarstellung der Komplexe müssen sie jedoch vollständig vom Trägergel befreit werden.

3551 Elution der Formamidgele

Ein Gel aus Formamid und Celluloseacetat F 900 verliert bei Berührung mit Wasser seine gelartigen Eigenschaften. Celluloseacetat flockt vollständig aus. Wasserlösliche Salze können somit leicht abgetrennt werden.
Die Elution des Formamidgels wird anhand der Komplexgruppe b, die während der Trennung als wasserlösliche K^+- Salze vorlagen, aufgezeigt.
Nach der Entfernung der gelierten Zonen aus dem Trennschlauch wurde das Gel getrocknet und anschließend mit Wasser bei 0^oC ausgelaugt. Nach der Filtration vom Gelbildner konnten die Komplexe als Ag^+- oder als $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salze ausgefällt und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden.

3552 Elution der Acetonitrilgele

Die Schwerlöslichkeit der $[N(CH_3)_4]^+$- Salze der Komplexgruppe a in Wasser erschwert die Elution der Acetonitrilgele. Es fallen sowohl Gelbildner als auch Komplexsalze aus.
Nach der Trocknung des Gels wurden die einzelnen Komplexzonen erneut in Acetonitril bei 0^oC gelöst. Wegen der geringen Lösungsgeschwindigkeit des Gelbildners bei dieser Temperatur blieb der Hauptanteil der Acetylcellulose als Niederschlag zurück.
Die Komplexsalze ließen sich anschließend durch Ionenaustausch mittels eines makroretrikulären Ionenaustauschers in die K^+- Form

überführen. Als Austauscher diente Amberlyst 15, dessen Regeneration mit einer 0,2 m KSCN- Lösung erfolgte.

Nach dem Austausch wurde Acetonitril mit einem Kaltluftgebläse verdunstet und der Rückstand zur Entfernung des restlichen Celluloseacetats mit Wasser aufgenommen.

Aus der wässrigen Lösung ließen sich die Komplexe als Ag^{+}-, Pb^{2+}- oder $[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$- Salze fällen.

Die Reinheitskontrolle aller Komplexe erfolgte papierionophoretisch. Die Ionopherogramme zeigten jeweils immer nur eine Komplexzone.

36 Identifizierung der Gemischtligandenkomplexe

Die Charakterisierung der Gemischtligandenkomplexe mit ausschließlich Acidoliganden erfolgte durch:

α) R_B- Werte

ß) Elementaranalyse

γ) Absorptionsspektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich

Der Solvatkomplex wurde zusätzlich durch einige weitere Methoden identifiziert.

361 Bestimmung der R_B- Werte

Die experimentelle Bestimmung der R_B- Werte in Wasser und Acetonitril erfolgte in der Analytischen Kammer nach der Methode von Klamberg und Mitarbeitern.

Die Komplexe lagen als K^{+}- Salze vor.

Als Bezugsion diente $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, das seiner violetten Farbe wegen leicht zu identifizieren war.

3611 R_B- Werte in Wasser

Als neutrale Indikatorsubstanz wurde Stärke verwandt. Sie war nach der Ionophorese durch die Jod - Stärke - Reaktion gut identifizierbar.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse des Versuchs.

Tabelle 3

R_B- Werte der Gemischtligandenkomplexe

Komplex	M	$R_{B\ mit}$	$R_{B\ max}$	$R_{B\ min}$	R_B	ΔR_B[%]
$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	400	1,000	-----	-----	± ---	----
$[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$	368	1,063	1,074	1,036	± 0,010	= 0,99
$[Cr(SCN)_4(CN)_2]^{3-}$	336	1,137	1,160	1,111	± 0,014	= 1,26
$[Cr(SCN)_3(CN)_3]^{3-}$	304	1,227	1,256	1,189	± 0,019	= 1,54
$[Cr(SCN)_2(CN)_4]^{3-}$	272	1,307	1,342	1,272	± 0,021	= 1,59
$[Cr(SCN)(CN)_5]^{3-}$	240	1,402	1,432	1,363	± 0,025	= 1,77
$[Cr(CH_3CN)(CN)_5]^{2-}$	223	1,455	1,458	1,436	± 0,011	= 0,75
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	208	1,553	1,589	1,503	± 0,028	= 1,79

Es bedeuten:

$R_{B\ mit}$ = mittlerer R_B- Wert

$R_{B\ max}$ = größter experimentell ermittelter R_B- Wert

$R_{B\ min}$ = kleinster experimentell ermittelter R_B- Wert

ΔR_B = absoluter und relativer mittlerer Fehler

Die graphische Darstellung der R_B- Werte gibt Abb. 23.

Die Werte gehorchen einer Gl. 9 entsprechenden Gleichung:

$$R_B = 28{,}65 \frac{1}{\sqrt{M}} - 0{,}43 \qquad 14)$$

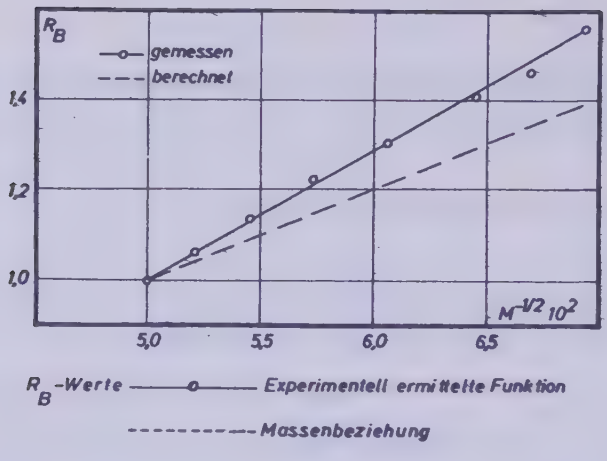


Abb. 23: R_B- Werte der Gemischtligandenkomplexe

Abb. 24 zeigt die Schwankungsbreite der R_B- Werte.

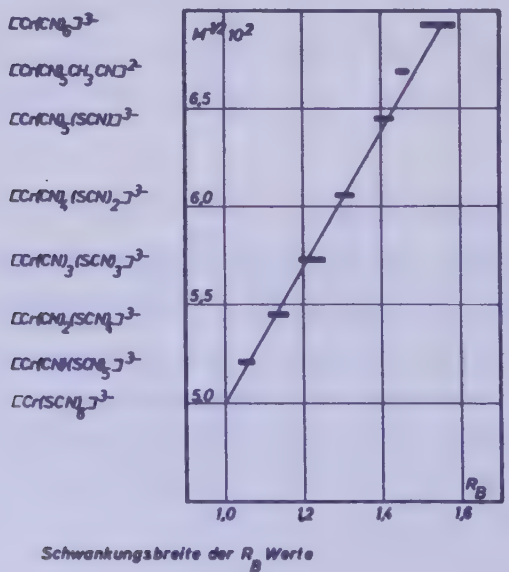


Abb. 24: Schwankungsbreite der R_B- Werte

Die Reproduzierbarkeit der Werte ist gut. Die Maximalabweichungen betragen ± 5,5 %.

3612 R_B- Werte in Acetonitril

Als neutrale Indikatorsubstanz für die R_B- Wertbestimmungen wurde Azobenzol verwandt.

Abb. 25 zeigt die R_B- Werte in Acetonitril im Vergleich zu den R_E- Werten in Wasser.

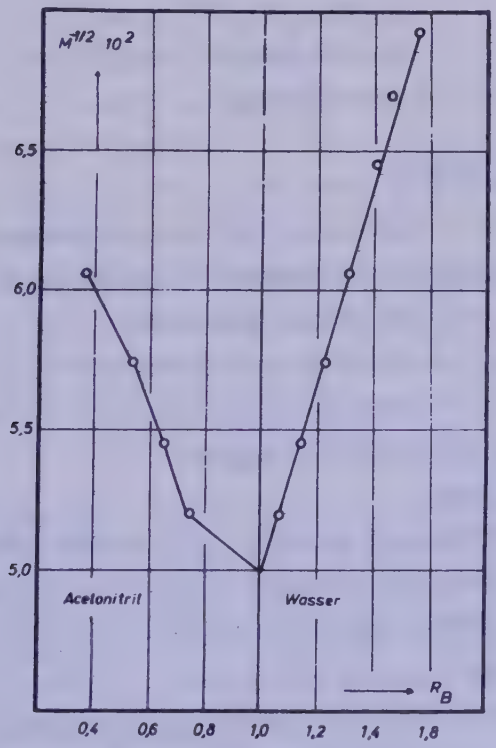


Abb. 25: R_B- Werte in Acetonitril und Wasser

Die Beweglichkeiten gehorchen nicht der Waldenschen Beziehung (Gl. 11).

Tabelle 4 zeigt die mittleren R_B- Werte der Komplexe der Gruppe a in Acetonitril

Tabelle 4

Komplex	R_B- Wert
$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	1,000
$[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$	0,741
$[Cr(SCN)_4(CN)_2]^{3-}$	0,650
$[Cr(SCN)_3(CN)_3]^{3-}$	o,535
$[Cr(SCN)_2(CN)_4]^{3-}$	0 367

362 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an den Ag^+- Salzen der Gemischtligandenkomplexe durchgeführt. Sie beschränkten sich auf die Ermittlung des Ag- und des Cr- Gehalts der Verbindungen.

Die Bestimmung des Ag erfolgte potentiometrisch, die des Cr photometrisch. Die Reproduzierbarkeit der Verfahren wurde mit $Ag_3[Cr(SCN)_6]$ und $Ag_3[Cr(CN)_6]$ überprüft.

I) Ag- Bestimmung

2 - 3 mg Komplexsalz werden auf 0,001 mg genau eingewogen und in 10 ml konz. HNO_3 aufgelöst. Zur Zerstörung des Komplexes wird die Lösung vorsichtig eingedampft und anschließend mit $H_2\emptyset$ verdünnt.

Die anschließende potentiometrische Titration von Ag^+ erfolgt mit einer 0,01 m KBr- Lösung mit einem Ag- Blech als Indikatorelektrode und einer Hg_2SO_4/K_2SO_4- Elektrode als Vergleichselektrode.

II) Cr- Bestimmung

2 - 3 mg Komplexsalz werden auf 0,001 mg genau eingewogen, in 2 m NaOH aufgeschlämmt und auf 60 - 70°C erhitzt. Anschließend wird dreimal im Abstand von 5 min 0,5 ml 30%iges H_2O_2 zugetropft. Hierbei entstehen quantitativ CrO_4^{2-} und elementares Ag.

Die Filtration des Ag läßt sich nur in Glasfiltertiegeln durchführen, NaOH löst aus Papierfiltern gelbgefärbte Verbindungen, die eine photometrische Analyse des CrO_4^{2-} verfälschen.

Die photometrischen Messungen erfolgten bei 370 nm in 1 cm Küvetten aus optischem Spezialglas mit einer Wolframglühlampe als Lichtquelle.

Zur Aufnahme der Eichgeraden dienten Chromatlösungen mit einem Gehalt von 0 - 10 mg/l Cr.

Je Komplex und Element wurden zwei Bestimmungen durchgeführt. Tabelle 5 faßt die Analysenergebnisse zusammen.

Tabelle 5

Komplex	$Ag_{gem.}$		$Ag_{ber.}$	$Cr_{gem.}$		$Cr_{ber.}$ [%]
$Ag_3[Cr(SCN)_5(CN)]$	46,0	46,1	46,8	7,3	,7,4	7,52
$Ag_3[Cr(SCN)_4(CN)_2]$	47,9	48,1	49,1	7,7	7,9	7,88
$Ag_3[Cr(SCN)_3(CN)_3]$	50,5	50,8	51,6	8,1	8,2	8,28
$Ag_3[Cr(SCN)_2(CN)_4]$	53,2	53,4	54,3	8,5	8,5	8,73
$Ag_3[Cr(SCN)(CN)_5]$	57,9	58,0	58,8	9,2	9,3	9,44
$Ag_2[Cr(CH_3CN)(CN)_5]$	47,8	48,2	49,1	11,1	11,2	11,9

Die bestimmten Werte sind niedriger als die berechneten. Verun-

reinigungen durch das Gel, das bei der Fällung adsorptiv an den Niederschlag gebunden wurde, dürften die hauptsächliche Fehlerquelle bilden.

363 Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich

Die Komplexe lagen als in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Ag^+- Salze vor. Durch Überführung des Ag^+ in $[Ag(CN)_2]^-$ mit einer 0,1 m KCN- Lösung ließen sie sich in Lösung bringen.

Eine mögliche Solvolyse bzw. Hydrolyse wurde wegen der geringen Verweilzeit der Komplexlösungen in den Küvetten nicht berücksichtigt.

Einer eventuellen Absorption des Lösungsmittels wurde durch Kompensation durch die Vergleichslösung, ebenfalls eine 0,1 m KCN-Lösung entgegengewirkt.

Messungen in Formamid sind vor allem im ultravioletten Bereich nicht durchzuführen, da die Eigenabsorption zu groß ist.

Die Konzentration der Komplexlösungen betrug für den sichtbaren Bereich $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, für den ultravioletten $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Abb. 26 zeigt die Absorptionsspektren der Gemischtligandenkomplexe.

Bei Kenntnis der Extinktionsmaxima der Hexapseudohalogenochromate(III) lassen sich die entsprechenden Maxima der gemischten Pseudohalogenochromate(III) näherungsweise nach der Gleichung berechnen:

$$\tilde{\nu}_{[MeA_nB_{n-6}]} = \frac{n}{6}\tilde{\nu}_{[MeA_6]} + \frac{6-n}{n}\tilde{\nu}_{[MeB_6]} \qquad 15)$$

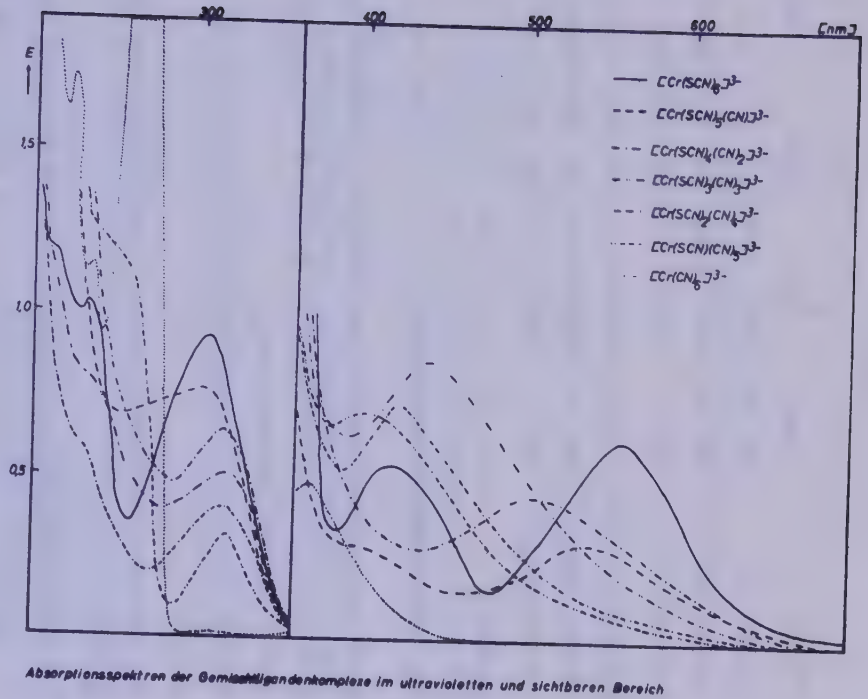


Abb. 26: Absorptionsspektren der Gemischtligandenkomplexe im Bereich von 200 - 700 nm

Diese Gleichung hat allgemeine Gültigkeit für oktaedrische Gemischtligandenkomplexe[70].

Die gemessenen und berechneten Wellenlängen und -zahlen der Zentralatombanden der Pseudohalogenochromate(III) sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Komplex	λ_{gem}		$\tilde{\nu}_{gem}$		λ_{ber}		$\tilde{\nu}_{ber}$	
$[Cr(SCN)_6]^{3-}$	564	419	17730	23866	---	---	-----	-----
$[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$	540	397	18518	25189	520	396	19231	25261
$[Cr(SCN)_4(CN)_2]^{3-}$	504	---	19841	-----	482	375	20736	26660
$[Cr(SCN)_3(CN)_3]^{3-}$	441	---	22675	-----	45o	356	22233	28059
$[Cr(SCN)_2(CN)_4]^{3-}$	421	---	23752	-----	421	339	23734	29458
$[Cr(SCN)(CN)_5]^{3-}$	408	---	24509	-----	396	324	25235	30857
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	374	310	26738	32258	---	---	-----	-----

364 Andere Untersuchungsmethoden

Neben den gemischten Pseudohalogenochrom(III) - Komplexen entsteht noch eine weitere Verbindung, die sich nicht durch den Ligandentausch SCN^- - CN^- erklären läßt.

Als möglicher weiterer Ligand könnte das Lösungsmittel CH_3CN dienen.

Die Untersuchungen wurden an dem Ag^+- Salz des Komplexes durchgeführt.

I) Absorptionsspektrum im ultravioletten und sichtbaren Bereich

Nach Abb. 27 treten hier Banden bei 429 nm, 315 nm und 237 nm auf.

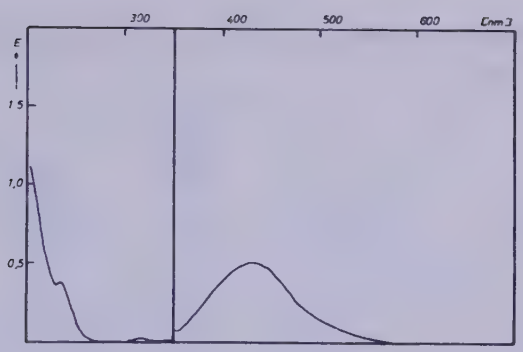


Abb. 27: Absorptionsspektrum des Solvatkomplexes im ultravioletten und sichtbaren Bereich

II) IR - Spektrum

Das IR - Spektrum (Abb. 28) weist im Gegensatz zu den Spektren der Hexapseudohalogenochromate(III)[71] eine Vielzahl von Banden auf.

Ihre Lage und mögliche Zuordnung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Wellenzahl		
1340	sym. C-H	Deformationsschwingung
1510	asym. C-H	Deformationsschwingung
1615	H-O-H	Deformationsschwingung
2075	CN	Valenzschwingung
2120	CN	Valenzschwingung
2925	C-H	Valenzschwingung
3500	O-H	Valenzschwingung

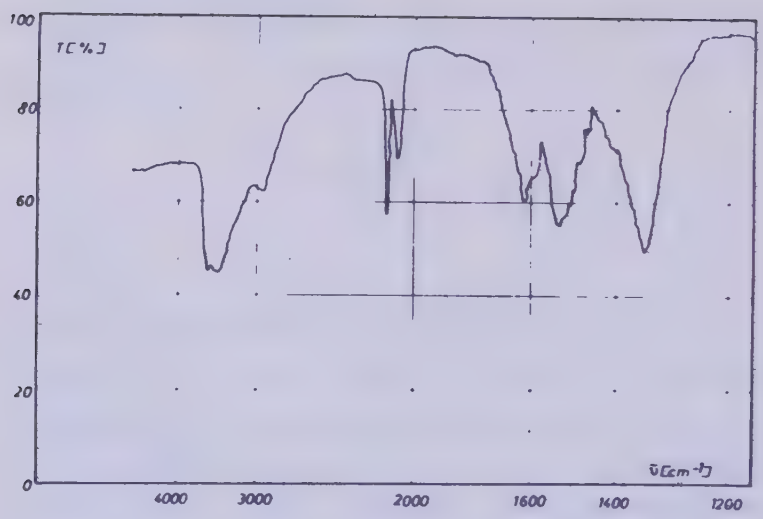


Abb. 28: IR - Spektrum des Solvatkomplexes

III) Differentialthermoanalyse

Einen weiteren Aufschluß über die Konstitution der Verbindung lieferte die Differentialthermoanalyse.

Der Komplex ist bis 253°C stabil, dann setzt eine exotherme irreversible Zersetzung bei 293°C ein. Das Differentialthermodiagramm (Abb. 29) zeigt keine Differenzspitze, sondern eine breite Bande zwischen 290° und 390°. Dies dürfte durch weitere Zersetzungsreaktionen verursacht sein, die sich unmittelbar anschließen.

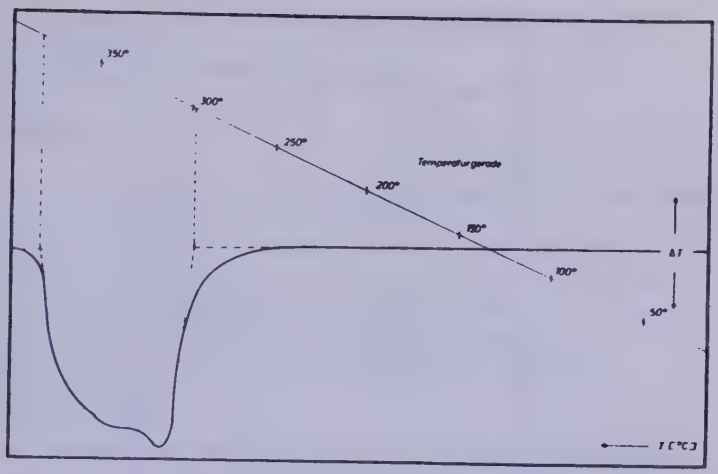


Abb. 29: Differentialthermodiagramm des Solvatkomplexes

IV) IR - Spektrum der Produkte der thermischen Zersetzung

Die Zersetzung des Solvatkomplexes wurde bei ca. 300°C in einer Hochvakuumapparatur vorgenommen. Die in der Kühlfalle kondensierten flüchtigen Bestandteile wurden anschließend in eine 10 cm Gasküvette aus Nickel mit KBr- Fenstern überführt.

Das IR - Spektrum der Zersetzungsprodukte im Vergleich zu dem IR - Spektrum von Acetonitril zeigt Abb. 30.

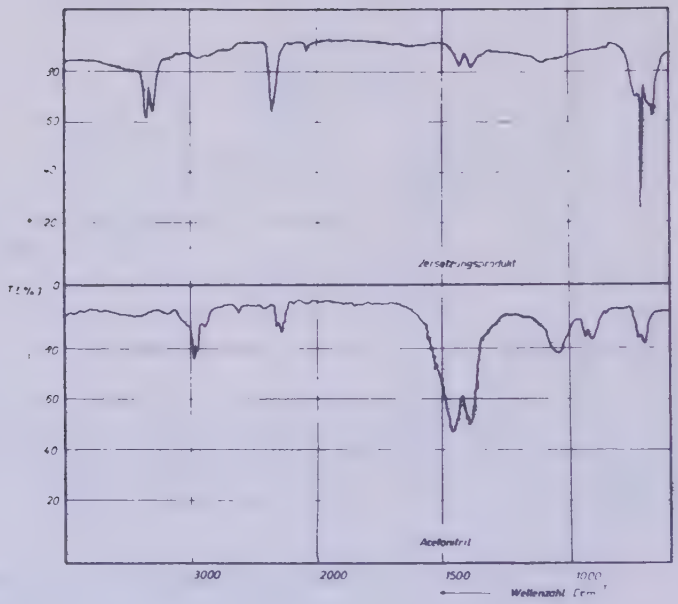


Abb. 30: IR - Spektren α) der Zersetzungsprodukte
ß) des Acetonitrils

In Tabelle 8 sind die Absorptionsbanden der beiden Spektren zusammengefaßt.

Tabelle 8

Zers.prod.	700		1389	1449	2075	2260			3300
Acetonitril	700	920	1389	1453		2267	2954	3009	

4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse bewertet und diskutiert.

41 Trennapparatur

Die Apparatur ist nach dem Prinzip der Ionophorese der wandernden Grenzflächen aufgebaut.
Die Versuchsanordnung arbeitet diskontinuierlich. Die getrennten Ionen sind mit einem Gelbildner verunreinigt.
Diesen Nachteilen stehen jedoch einige Vorteile gegenüber:

I) Lösungsmittel

Die Auswahl der Lösungsmittel ist ausschließlich abhängig vom Trennproblem, nicht jedoch von der Apparatur. Trennungen lassen sich sowohl in Wasser als auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln vornehmen.

II) Justierung

Die Apparatur muß nicht justiert werden. Sie ist demzufolge nicht an einen festen Arbeitsplatz gebunden.

III) Kühlung

Das Verfahren ist, zumindest in Verbindung mit der Gelionophorese, unempfindlich gegen kleine Temperaturschwankungen. Die Kühlung kann in einem offenen System erfolgen.

IV) Steuerung

Die Steuerung der Ionophorese wird durch die Konzentrationswahl des schnellwandernden Anions vorgegeben (Kohlrauschbeziehung Gl. 2) und regelt sich selbständig ohne Kontrolle während des Stromdurchflusses ein. Besondere Steuerungsprobleme ergeben sich nicht.

V) Hochspannung

Die Trennung ist unempfindlich gegen Spannungsschwankungen. Es ist ohne weiteres möglich, die Spannung während der Trennung zu verändern. Spannungskonstanthalter sind nicht erforderlich.

VI) Lösungsmittelverbrauch

Der Lösungsmittelverbrauch ist außerordentlich gering. Für eine Trennung werden 40 - 50 ml Formamid oder Acetonitril benötigt. Dadurch wird auch die Brandgefahr, die bei Funkenübergängen auftreten könnte, gegenstandslos.

Diese Vorteile bedingen einen geringen apparativen Aufwand bei einer großen Trennschärfe.

42 Gelionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln

I) Gelbildner

Die für die Geldarstellung verwandten Hochpolymeren sind alle auf der Basis von Cellulose aufgebaut, deren Hydroxogruppen mit verschiedenen Säureresten verestert sind.

α) Einfluß der Veresterungszahl

Die Löslichkeit und damit die Gelierfähigkeit hängt in erster Linie von den freien Hydroxogruppen eines Molekülbausteins ab. Eine geringe Veresterung bewirkt eine große Löslichkeit. Ein entsprechendes Gel enthält einen großen Gewichtsanteil an Gelbildner. Inhomogenitäten im Gel durch Austrocknen sind zu befürchten.

Eine wenig veresterte Cellulose erschwert eine spätere Elution in Wasser, da sie etwas wasserlöslich ist. Carboxymethylcellulose mit 0,18 verätherten Gruppen pro Baustein dient als Gelbildner für wässrige Systeme.

Bei sehr starker Veresterung ist die Löslichkeit der Acetylcellulose zu gering. Es bildet sich kein Gel.

ß) Einfluß des Säurerestes

Ein Einfluß des Säurerestes konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht wahrgenommen werden. Er ist jedoch aus sterischen Gründen nicht auszuschließen.

Ein optimales Gel auf Celluloseacetatbasis läßt sich nach Tab. 1 (Kap. 333) sowohl für Formamid als auch für Acetonitril mit einem Gelbildner einer Veresterung von 2,5 - 2,6 Gruppen pro Moleküleinheit darstellen.

II) Trennleistung

Der Durchsatz während einer Gelionophorese hängt primär von der Löslichkeit der Elektrolyte im Lösungsmittel ab. Formamid löst viele anorganische Salze so ausgezeichnet, daß eine Konzentrationsbegrenzung der Elektrolyte praktisch nur von der Abführung der Jouleschen Wärme abhängt. Acetonitril hat nicht so ein gutes Lösevermögen. Die Löslichkeit der Pseudohalogenochromate(III) verringert sich mit steigendem Cyanidgehalt. Bei einer Thiocyanationenkonzentration > 0,075 Mol/l kristallisiert das Salz: $[N(CH_3)_4]_3[Cr(SCN)_2(CN)_4]$ während der Bildung der Grenzflächen aus, löst sich dann wieder in der Benzoatzone und verhindert so die Stufenbildung des Feldstärkeprofils (Kap. 35434/I).

Bei Abwesenheit störender Solvolysereaktionen ist die Trennung in einem Formamidgel einer Trennung in einem Acetonitrilgel vorzuziehen.

III) Lösungsmitteleinfluß

Die Umkehr der Beweglichkeiten der Gemischtligandenkomplexe in Acetonitril (Kap. 3452) liegt wahrscheinlich nicht in einer unterschiedlich großen Solvathülle, die sich bei großen Ionen kaum ausbildet, sondern beruht auf Dissoziationseffekten.

IV) Elution

Die Elution der Formamidgele kann direkt nach der Trennung erfolgen, da es ohne weiteres möglich ist, wasserlösliche Komplexsalze in Formamid zu trennen.

Demgegenüber sind Komplexe mit anorganischen Kationen in Acetonitril oft schwerlöslich. Die $[N(CH_3)_4]^+$- Komplexsalze, die in Acetonitril leichtlöslich sind, zeichnen sich in Wasser nur durch eine geringe Löslichkeit aus.

43 Gemischtligandenkomplexe

Die bisher noch nicht bekannten gemischten Thiocyanato - Cyano - Chromate(III) werden in Hinblick auf ihre Entstehung und ihre Zusammensetzung diskutiert.

I) Trennschemata

Die Trennung der Komplexe erfolgte papierionophoretisch und in der Trennschlauchapparatur.

Abb. 31 zeigt das Schema der papierionophoretischen Trennung sämtlicher bei der Darstellung entstandener Komplexe (Kap. 3422, vergl. Abb. 8a).

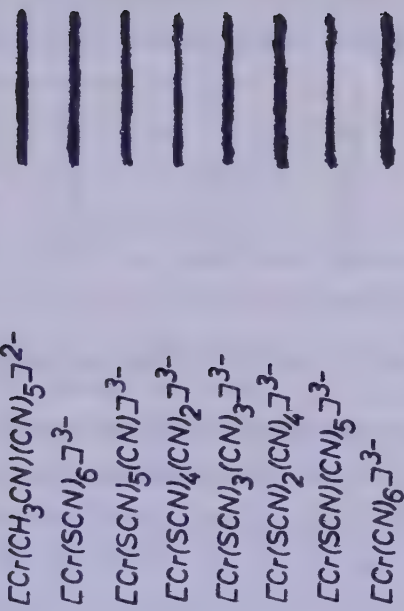


Abb. 31: Schema der papierionophoretischen Trennung des Komplexgemisches

Abb. 32 zeigt das Trennschema der in der Trennschlauchapparatur getrennten Komplexgruppe a (vergl. Abb. 18).

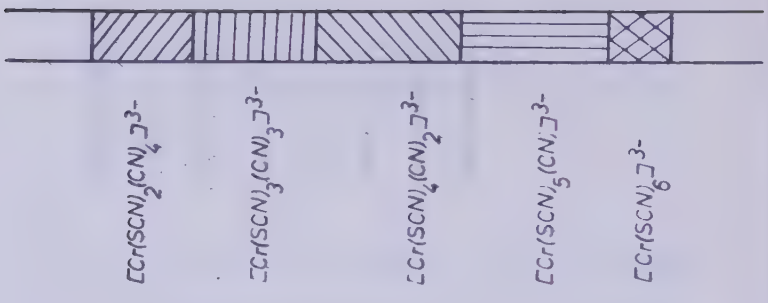


Abb. 32: Schema der Trennung der Komplexgruppe a

Abb. 33 zeigt das Trennschema der in der Trennschlauchapparatur getrennten Komplexgruppe b (vergl. Abb. 21)

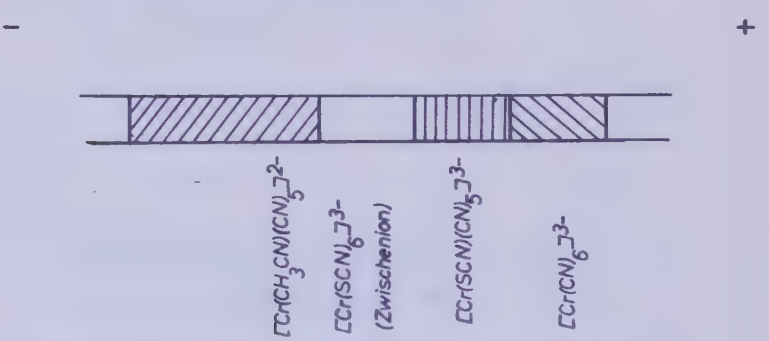


Abb. 33: Schema der Trennung der Komplexgruppe b

II) Reaktionsmechanismus

Es lassen sich folgende Reaktionsmechanismen bei der Darstellung der Gemischtligandenkomplexe diskutieren (Kap. 3422):

α) Sukzessiver Ligandentausch CN^- - SCN^-

β) Sukzessiver Ligandentausch CH_3CN - SCN^-

γ) Sukzessiver Ligandentausch CH_3CN - CN^-

) Hydrolyse mit dem Restwassergehalt des Acetonitrils

Abb. 8 (Kap. 34222) gibt einen ersten Aufschluß über die Reaktion. Zwischen dem Ausgangskomplexion $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und dem leicht zu identifizierenden $[Cr(CN)_6]^{3-}$ befinden sich noch fünf weitere Komplexzonen. Sie tragen, ihren Laufstrecken nach zu urteilen, die gleiche Ladung wie die Hexapseudohalogenochromate(III).

Diese Komplexe können nur durch sukzessiven Ligandentausch SCN^- - CN^- entstanden sein, da ihre Konzentration stark vom Cyanidgehalt der Reaktionslösung abhängt.

Neben den gemischten Pseudohalogenochromaten(III) entsteht noch ein Komplex, dessen Beweglichkeit geringer ist als die von $[Cr(SCN)_6]^{3-}$. Außer SCN^- und CN^- befindet sich kein Acidoligand in der Reaktionslösung, demnach muß der Komplex durch Solvolyse entstanden sein.

Acetonitril p.a. enthält 0,3% Wasser, der Komplex fällt in großen Mengen an, demzufolge dürfte es sich um einen zweifach negativ geladenen Komplex mit einem neutralen Acetonitrilliganden handeln.

Der Mechanismus des Ligandentauschs verläuft vermutlich nach folgendem Schema:

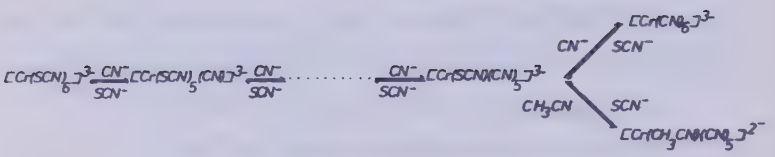


Abb. 34: Reaktionsmechanismus des Ligandentauschs

III) Komplexzusammensetzung

α) Acidokomplexe

Sowohl die Analyse des Ag - Cr - Verhältnisses als auch die R_B- Werte, die sich mathematisch durch eine Funktion der Ionenmasse ausdrücken lassen (Gl. 9), bestätigen die vermutete Zusammensetzung der Komplexe.

Die Absorptionsbanden der Gemischtligandenkomplexe zeigen eine Zentralionenbande im sichtbaren Bereich, eine Ligandenbande des SCN zwischen 305,5 nm und 318 nm, und Charge - Transferbanden im UV. Das Fehlen der zweiten, kürzerwelligen Zentralionenbande ist durch eine Überlagerung der SCN - Bande zu erklären. Tab. 5 zeigt die ungefähre Lage der zweiten Zentralionenbande, die nach Gl. 11 berechnet wurde. Da die Extinktion der Zentralionenbanden wesentlich schwächer ist als die der Ligandenbanden, kann sich nur noch beim $[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$ ein Sattel ausbilden.

Die Ligandenbande spaltet bei keinem der Komplexe auf und verändert auch ihre Wellenzahl nicht. Das läßt auf eine einheitliche Bindung des SCN an das Zentralatom schließen. Nach Kap. 221 liegt im $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ eine

Cr - N Verknüpfung für alle liganden vor. Der Wellenzahl nach zu urteilen, ist diese Verknüpfung auch ausschließlich in den Gemischtligandenkomplexen vorhanden.

ß) Solvatkomplex

Das IR - Spektrum des Solvats (Kap. 364) zeigt die symmetrische und die asymmetrische C-H Deformationsschwingung 1340 cm^{-1} bzw 1510 cm^{-1}.

Die Aufspaltung der C $\equiv$ N Valenzschwingung bei 2075 cm^{-1} und 2120 cm^{-1} könnte von einer unterschiedlichen Bindung des Liganden an das Zentralatom herrühren, die CN- Liganden haben eine Cr - C, CH_3CN eine Cr - N Verknüpfung.

Eine Aufspaltung, die von SCN- Liganden verursacht wird, scheidet aus, da die Schwefelprobe nach Lassaigne (Kap. 3522/II) negativ verlief.

Die Banden bei 1615 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} sind auf Wasser zurückzuführen. Ein Ligandentausch SCN^- - H_2O bei der Darstellung scheidet aus wegen des geringen Wassergehalts des Acetonitrils. Die Komplexkonzentration dürfte dann in erster Linie nur von der Lösungsmittelmenge und nicht von der Konzentration an $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ und an CN^- abhängen.

Eine Hydrolyse durch unvollständigen Ligandentausch CH_3CN - H_2O bei der Darstellung des Ag^+- Salzes des Komplexes ist möglich.

Der Vergleich der IR - Spektren von Acetonitril und Zersetzungsprodukten (Kap. 364) liefert ebenfalls den Hinweis auf Acetonitril als Ligand. Eine Übereinstimmung der Absorptionsbanden ist vorhanden.

5 Zusammenfassung

Es wurde eine einfache Trennschlauchapparatur entwickelt, die nach dem Prinzip der wandernden Grenzflächen in Verbindung mit der Gelionophorese arbeitet.

Störende Hydrolysereaktionen bei der Trennung von Komplexgemischen ließen sich durch die Verwendung von polaren organischen Lösungsmitteln - Formamid und Acetonitril - vermeiden.

Die Stabilisierung der Trennmedien wurde durch Gelierung mit Celluloseacetaten erreicht, die als Gelbildner einen großen Anwendungsbereich für die Ionophorese in nichtwässrigen Lösungsmitteln versprechen. Die Darstellung der Gele bietet keine präparative Schwierigkeit, und die sich an die Trennung anschließende Elution gestaltet sich auf einfachem Wege.

Mit Hilfe der Gelionophorese ließen sich folgende Gemischtligandenkomplexe trennen und isolieren:

$[Cr(SCN)_6]^{3-}$, $[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$, $[Cr(SCN)_4(CN)_2]^{3-}$, $[Cr(SCN)_3(CN)_3]^{3-}$
$[Cr(SCN)_2(CN)_4]^{3-}$, $[Cr(SCN)(CN)_5]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(CH_3CN)(CN)_5]^{3-}$

Der analytische Nachweis der Zusammensetzung der Komplexe wurde durch die papierionophoretische Verfolgung der Darstellung, durch die Ermittlung der R_B- Werte, durch Elementaranalyse und durch Auswertung der Spektren im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereich gesichert.

6 Literaturverzeichnis

1) Tiselius A.
Electrophoresis, Past, Present, Future Elsevier (1951)

2) Kohlrausch F.
Ann. Physik. 62 209 (1897)

3) McInnes R. und M. Dale
J. Amer. Chem. Soc. 53 1391 (1951)

4) Kendall J.
Science 67 163 (1928

5) Kendall J. und E. Crittenden
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 9 75 (1932)

6) Kendall J. und E. Crittenden
Nature 150 136 (1940)

7) Martin A.J.P. und F.M. Everaerts
Analyt. Chim. Acta 38 233 (1967)

8) Preetz W.
Ionophoretische Verfahren in der analytischen Chemie
J. Springer Verlag Berlin (1969)

9) Kortüm G.
Lehrbuch der Elektrochemie
Verlag Chemie Weinheim (1966)

10) Klemm A.
Naturwissensch. 32 69 (1944)

11) Jokl V.
J. Chromatogr. 13 451 (1964)

12) Klamberg H., W. Krey und H. Saran
Z. Analyt. Chem. 215 365 (1966)

13) Consden R., A.H. Gordon und A.J.P. Martin
Biochim. J. 40 33 (1940)

14) Poulick M.D. und O. Smithies
Biochim. J. 68 636 (1958)

15) Herrmanns B.E., W.F. McGuckin, G.F. McKenzie und E.D. Bayrd
Proc. Staff. Meetings Mayo Clinic 35 792 (1960)

16) Raymond S. und L. Weintraub
Science 130 711 (1959)

17) Wieme R.J.
Agar Gel Ionophoresis Elsevier Amsterdam (1965)

18) Huehns E.R. und A.O. Jacubovic
Nature 186 729 (1960)

19) Walden P., H. Ulich und G. Busch
Z. Physik. Chem. 125 429 (1926)

20) Pfeifer H.L.
Diss. Universität/Saar (1968)

21) Tuckerman W. und M.R. Strain
Analyt. Chem. 32 695 (1960)

22) Klaar M.L.
Diss. T.U. Berlin (1959)

23) Preetz W. und E. Blasius
Z. anorg. allgem. Chem. 332 140 (1964)

24) Blasius E. und W. Preetz
Z. anorg. allgem. Chem. 335 1 (1965)

25) Blasius E. und W. Preetz
Z. anorg. allgem. Chem. 335 16 (1965)

26) Blasius E. und B. A. Bilal
J. Chromatogr. 18 134 (1965)

27) Preetz W.
Z. anorg. allgem. Chem. 348 151 (1966)

28) Preetz W.
Talanta 13 1649 (1966)

29) Preetz W.
Naturwissenschaften 54 85 (1967)

30) Preetz W. und H.L. Pfeifer
Talanta 14 143 (1967)

31) Preetz W. und H.L. Pfeifer
Analyt. Chim. Acta 38 255 (1966)

32) Preetz W. und S. Datta
Z. analyt. Chem. z.Z. im Druck

33) Rössler J.
Lieb. Ann. Chem. 141 185 (1867)

34) Dubsky J.V.
Chem. Obsor. 15 217 (1940)

35) Rosenheim A. und R. Cohn
Ber. dt. chem. Ges. 33 1111 (1900)

36) Bjerrum N.
Danske Selsk. Skr. 12 147 (1928)

37) Bjerrum N.
Z. anorg. Chem. 118 131 (1931)
38) Gmelins Handbuch der Chemie
Bd. 52c (1965)
39) Issleib K. und A. Tzschach
Z. anorg. Chem. 297 121 (1958)
40) Issleib K. und H. Fröhlich
Z. anorg. Chem. 298 164 (1959)
41) Werner A. und J.v. Halban
Ber. dtsch. Chem. Ges. 39 2668 (1906)
42) Nordenskjøld O.
Z. anorg. Chem. 1 137 (1893)
43) Pfeiffer P.
Ber. dtsch. chem. Ges. 40 4085 (1904)
44) Werner A. und J.V. Dubsky
Ber. dtsch. chem. Ges. 40 4085 (1907)
45) Linhardt M., H. Siebert und M. Weigelt
Z. anorg. allgem. Chem. 278 287 (1955)
46) Seel F., A. Hauser und D. Wesemann
Z. anorg. allgem. Chem. 283 351 (1956)
47) Nakamoto K., N. Kobayashi und R. Tsuschida
J. Chem. Physik. 22 957 (1954)
48) Forster D. und D.M.D. Goodgame
Inorg. Chem. 4 715 (1965)
49) Turco A. und M. Pecile
Nature 191 66 (1961)
50) Mitchell P.C.H. und R.J.P. Williams
J. Chem. Soc.
51) Ch.K. Jørgensen
Inorg.Komplexes, Acad. Press, London (1963)
52) Ball D.L. und E.L. King
J.Amer. Chem. Soc. 87 1091 (1955)
53) Haim A. und N. Sutin
J. Amer. Chem. Soc. 87 4210 (1965)
54) Haidlen J. und K. Frsenius
Lieb. Ann. 43 (1842) 129
55) Christensen O.T.
J. pr. Chem. 31 163 (1855)

56) Fernelius W.C.
Inorg. Synth. 2 New York - London

57) van Dyke Cruser F. und E.H. Miller
J. Amer. Chem. Soc. 28 1132 (1906)

58) Kaiser A.
Lieb. Ann. Suppl. Bd. 3 163 (1863/65)

59) Moissan H.
Ann. Chim. Physique 4 136 (1885)

60) Hölzl F. und F. Villik
Monatshefte 49 241 (1928)

61) Rollinson C.L. und R.C. White
Inorg. Chem. 1 281 (1962)

62) Schläfer H.L. und H.P. Opitz
Z. Elektrochem. 65 372 (1961)

63) Schläfer H.L. und H.P. Opitz
Z. Chem. 2 216 (1962)

64) Cotton F.A. und R. Francis
J. Amer. Chem. Soc. 82 2986 (1962)

65) Pfeiffer P.
Ber. dtsch. chem. Ges. 33 2686 (1900)

66) Chesterman D.R.
J. Chem. Soc. 796 (1933)

67) Brauer G.
Handbuch der präp. anorg. Chem.
F. Enke Verlag Stuttgart (1963)

68) Blasius E. und H. Thiele
Z. Anylyt. Chem. 197 347 (1963)

69) Blasius E. und R. Krämer
J. Chromatogr. 20 367 (1965)

70) Tsuschida R.
Bull. Chem. Soc. Japan 13 388 (1958)

71) Nakamoto K.
IR - Spectra of Inorg. Complexes
J. Wiley and Sons New York (1963)

Lebenslauf

Ulrich Wenzel

geboren am	31.12.1938
in	Berlin - Charlottenburg
1944	Einschulung in der Volksschule Haida/CSSR
1957	Reifeprüfung an der Beethovenschule - Berlin - Lankwitz
1957 - 1964	Chemiestudium an der T.U. Berlin
1964	Diplomingenieurhauptexamen, Thema der Diplomarbeit: " Darstellung des Osmium(IV) - hexathiocyanatokomplexes und Untersuchung von Ligandenaustauschreaktionen mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese
1965	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten an der Universität des Saarlands
1965 - 1969	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Blasius